

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

Departamento de Física Aplicada

Centro de Micro-Análisis de Materiales



Aplicación de técnicas analíticas con haces de iones en la  
caracterización de materiales de interés arqueológico y  
artístico

Memoria presentada para optar al Grado de Doctor en  
Ciencias Físicas

**P. Carolina Gutiérrez Neira**

Directores

Dr. Aurelio Climet Font  
Profesor titular Universidad Autónoma de Madrid. Dpto. Física Aplicada.

Dra María Dolores Ynsa  
Doctora Universidad Autónoma de Madrid. Dpto. Física Aplicada.

Dra. Lucile Beck  
Investigadora del Ministerio de Cultura Francés (C2RMF).

Madrid, 2009



*A mi familia.....toda ella,*

*porque todo es posible!*





# *Agradecimientos*

Agradezco a la Universidad Autónoma de Madrid y a la Fundación de la UAM por el financiamiento económico y, al Ayuntamiento de Madrid por la beca para investigadores en la Residencia de Estudiantes. Con su ayuda tuve la tranquilidad necesaria para dedicarme a esta tesis.

Agradezco a Aurelio Climent-Font, por depositar su confianza en mí para la realización de esta tesis, por estar siempre pendiente de mi financiación y por su ayuda en mis múltiples requerimientos legales por ser extranjera.

Gracias también a mis codirectora de tesis Lucile beck y M. Dolores Ynsa. Lucile, gracias por toda tu ayuda cuando hice mis dos estancias en el C2RMF, por tenerme en cuenta en tus trabajos y por tratarme como una científica. A María Dolores, gracias por guiarme, orientarme, corregirme y por estresarme.

A las personas con las que tuve el gusto de trabajar en el C2RMF: Marc Aucouturier, Anne Bouquillon, Laurent Pichon, Joseph Salomon, Stefan Röhrs, Jean Claude Dran, Delhia Chabanne y Jacques Castaing. A mis amigos del mundo exterior en Paris que no permitieron que me sintiera nunca sola: Maud, Laura, Renata y Jean Richard. ¡Lore te extrañamos por Paris!

A Marc Aucouturier por enseñarme mis primeros pasos en el programa SIMNRA.

A Thomas Calligaro, por enseñarme a utilizar los programas GUPIX, PLOT and ROI, TRAUPIX y STATISTICA, por toda su ayuda en la discusión de los resultados y por la energía y entusiasmo que deposita en todos los temas de arqueometría.

A los investigadores que han trabajado conmigo en algunos temas de la tesis: Trinitat Pradell en el lustre en cerámicas, Ignacio Montero, Antonella Scherillo y Winfried Kockelmann en los bronce de Laias, Sandro Zucchiati en los vidrios de Duratón y Thomas Calligaro en los zafiros tratados. Gracias por todas sus enseñanzas y por estar siempre dispuestos a responder mis dudas.

Al Dr José María Fernández Navarro, por compartir sus conocimientos sobre vidrios.

A **todos** mis compañeros del CMAM, gracias por hacer del laboratorio un lugar ameno de trabajo. En particular a Ángel, por estar siempre tan dispuesto a ayudar; a Antonio, Jaime y Víctor, por todo su apoyo técnico en las medidas y en todo lo que tiene que ver con el acelerador. Jorgito, mil y mil gracias por sacarme siempre de mis apuros informáticos, que no fueron pocos, lo sé. A mis compañeros de despacho, Nuria, Andrés y Javier por su compañía, por compartir nuestras vivencias. A José Emilio, por los seminarios, por su disposición a ayudar y por ponerme en contacto con el Dr José María Fernández Navarro. A José, por escucharme, hacerme reír, apoyarme, por darme su amistad.

A Olga Enguita por construir la línea del micro-haz externo.

A las personas con las que he convivido en todo este tiempo, mis amigas del *cole* en el Colegio Mayor Miguel Antonio Caro y mis compañeros de la *resi* en la Residencia de Estudiantes, gracias por compartir tantos momentos, por las risas, por pasarlo bien y por soportar mis cambios de humor.

A Ana y Cesar, gracias por estar, por compartir, por nuestros momentos de ocio, por calmarme en los momentos de histeria, por escucharme, por contarme sus cosas, por aprender colombiano (Ana).....por ser mis amigos. ¡Los quiero mucho!

A mi familia, mi motor interior, mi fuerza para seguir adelante. En particular, a mis hermanos Ariel, Francisco, José y Juan, por creer en mí y apoyarme, con los ojos cerrados. A mi papá, por transmitirme su interés por la lectura y la ciencia, pero sobre todo por quererme. A mi mami, por ser tan madre, por perdonarme todo, por aceptarme todo y por quererme...a pesar de todo. A mi hermanita, por preocuparse por mí, por cuidarme, por ser tan madre. Aún desde la lejanía, siempre están a mi lado.

A Dorian porque gracias a ti, estoy aquí.

*Thomas merci pour reste avec moi, malgré tout! MPCDA.*

---

# Índice

<b>Introducción General.....</b>	<b>17</b>
<b>General Introducción.....</b>	<b>23</b>
<b>Capítulo I: Técnicas de análisis utilizadas .....</b>	<b>27</b>
1. Técnicas de análisis con haces de iones.....	31
1.1 PIXE, Particle Induced X-ray Emission .....	35
1.1.1 Principio Físico .....	38
- Diferencias entre PIXE y EPMA.....	38
- Diferencias entre PIXE y XRF.....	40
1.1.2 Transiciones electrónicas .....	42
1.1.3 El espectro PIXE .....	44
- Fondo continuo .....	46
- Picos del espectro PIXE.....	48
1.1.4 Factores que influyen en el espectro PIXE .....	51
- Sección eficaz de producción de rayos X .....	51
- Fluorescencia secundaria.....	54
- Sensibilidad .....	55
- Factores experimentales: filtros .....	56
1.1.5 Cuantificación del espectro PIXE.....	57
- Muestras delgadas .....	60

- Muestras gruesas .....	60
- Tratamiento de datos por programas de análisis .....	62
1.2 NRA, Nuclear reaction Analysis .....	64
1.2.1 PIGE, Particle Induced Gamma - ray Emission .....	65
- Principio Físico.....	66
- El espectro PIGE .....	67
- Sección eficaz de rayos gamma .....	68
- Cuantificación del espectro PIGE .....	69
1.3 RBS, Rutherford Backscattering Spectroscopy.....	70
1.3.1 Principio Físico .....	71
1.3.2 El espectro RBS .....	73
1.3.3 Cuantificación del espectro RBS.....	74
2. Otras técnicas utilizadas.....	76
2.1 Microscopia Raman.....	76
2.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) .....	77
2.2 Difracción de rayos X (DRX) .....	78
2.3 Difracción de neutrones (ND) .....	79
2.3.1 ND en ISIS.....	80
2.3.2 ND-TOF .....	82
2.3.3 El método Rietveld .....	82
2.3.4 La ND-TOF en arqueometría .....	83
Bibliografía .....	85

---

<b>Capítulo II: Aceleradores de iones y líneas de trabajo.....</b>	<b>91</b>
1. Acelerador Tándem de 5MV en el CMAM .....	95
1.1 Líneas de extensión en arqueometría del CMAM .....	97
1.1.1 Línea multifunción.....	98
1.1.2 Línea del micro-haz externo .....	99
- Sistema de focalización.....	100
- Sistema de posicionamiento de la muestra.....	103
- Sistema de salida del haz .....	104
- Sistema de detección .....	105
- Adquisición de datos .....	110
- Análisis de datos .....	111
2. Acelerador Tándem de 2MV en el C2RMF .....	112
2.1 Línea del micro-haz externo en AGLAE.....	113
2.1.2 Sistema de focalización.....	114
2.1.2 Sistema de posicionamiento de la muestra .....	114
2.1.3 Sistema de salida del haz .....	114
2.1.4 Sistema de detección.....	116
- Detectores PIXE.....	116
- Detector PIGE.....	116
- Detector RBS.....	116
2.1.5 Adquisición y análisis de datos.....	116
Bibliografía .....	118

**Capítulo III: Aplicación de las técnicas IBA..... 121**

1. Introducción .....	125
2. Vidrios.....	127
2.1 El vidrio en la antigüedad .....	127
2.1.1 Vitrificante.....	128
2.1.2 Fundentes .....	128
- Sódico-cálcico con cenizas de plantas .....	128
- Sódico-potásico por mezcla.....	129
- Sódico-cálcicos con natrón .....	129
- Potásico-cálcicos con plantas de madera.....	130
2.1.3 Estabilizantes .....	131
2.1.4 Aditivos .....	131
- Colorantes.....	131
- Decolorantes .....	132
- Opacificantes .....	132
2.2 Evolución del vidrio.....	133
2.3 Deterioración de vidrios antiguos .....	135
2.4 Análisis de vidrios antiguos con técnicas IBA .....	135
2.5 Vidrios de Duratón, Segovia .....	136
2.5.1 Descripción de las muestras .....	138
- Preparación de las muestras.....	138
2.6 Montaje experimental.....	139
2.7 Resultados y discusión.....	140
- Tipo de fundente .....	142

---

- Tipo de estabilizante.....	146
- Tipo de vitrificante.....	147
- Decolorantes y colorantes.....	149
- Clasificación de los vidrios de Duratón .....	150
- Proveniencia del vidrio.....	151
2.8 Conclusiones .....	152
3. Lustre metálico.....	153
3.1 Muestras de cerámicas islámicas del Museo de Ashmolean.....	155
3.2 Montaje experimental.....	156
3.3 Resultados y discusión.....	158
3.4 Conclusiones .....	167
4. Zafiros .....	169
4.1 Alteración de zafiros naturales .....	169
4.2 Detección de zafiros tratados con la técnica PIGE.....	170
4.3 Zafiros tratados con berilio.....	173
4. 3.1 Descripción de las muestras .....	173
4.4 Montaje experimental.....	174
4.4.1 Determinación de la mejor energía de trabajo .....	175
4.4.2 Análisis de zafiros tratados con berilio.....	176
4.4.3 Cuantificación del berilio.....	176
4.5 Resultados y discusión.....	177
4.6 Conclusiones .....	179
Bibliografía .....	181

**Capítulo IV: Estudio de hachas de la Edad de Bronce por PIXE y difracción de neutrones ..... 187**

1. Bronces antiguos .....	191
1.1 Deterioro de bronce antiguos .....	192
1.2 Análisis de bronce antiguos con técnicas IBA.....	193
1.3 Análisis de bronce antiguos con ND-TOF .....	194
2. Hachas de bronce del asentamiento de Laias.....	196
2.1 Descripción de las muestras.....	197
2.1.1 Preparación de las muestras .....	198
2.2 Montaje experimental.....	198
2.2.1 Medidas por PIXE .....	198
2.2.2 Medidas por TOF-ND .....	199
2.3 Resultados y discusión.....	201
2.3.1 Medidas por PIXE .....	201
2.3.2 Medidas por ND-TOF .....	204
2.3.2 Comparación de los resultados PIXE y ND-TOF .....	204
2.4 Conclusiones .....	210
Bibliografía .....	212

**Capítulo V: Irradiación de pigmentos ..... 215**

1. Introducción .....	219
1.1 Contexto teórico.....	221
2. Pigmentos irradiados .....	223



---

2.1 Muestras .....	223
3. Condiciones de trabajo .....	224
3.1 Tratamientos sobre las muestras .....	224
3.1.2. Irradiación .....	224
3.1.2 Tratamiento de recuperación con luz UV .....	224
3.2 Técnicas de caracterización utilizadas .....	225
3.2.1 Microscopía Raman .....	225
3.2.2 Difracción de rayos X (DRX) .....	227
3.2.3 Difracción de rayos X en ángulo rasante.....	227
3.2.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) .....	227
4. Resultados y discusión .....	228
4.1 Cerusita, $\text{PbCO}_3$ .....	228
4.1.1 Tratamiento de recuperación con luz UV .....	234
4.1.2 Conclusiones .....	236
4.2 Hidrocerusita, $\text{PbCO}_3\cdot\text{Pb(OH)}_2$ .....	237
4.2.1 Tratamiento de recuperación con luz UV .....	239
4.2.2 Conclusiones .....	240
4.3 Sulfato de plomo, $\text{PbSO}_4\cdot 3\text{PbO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ .....	240
4.3.1 Tratamiento de recuperación con luz UV .....	243
4.3.2 Conclusiones .....	244
4.4 Blanco de cinc, $\text{ZnO}$ .....	245
4.4.1 Tratamiento de recuperación con luz UV .....	249
4.4.2 Conclusiones .....	250
4.5 Blanco de titanio, $\text{TiO}_2$ .....	250

4.5.1 Conclusiones .....	252
5. Conclusiones generales.....	252
Bibliografía .....	254
<b>Conclusiones Generales .....</b>	<b>257</b>
<b>General Conclusions .....</b>	<b>261</b>
<b>Resumen y perspectivas .....</b>	<b>265</b>
<b>Summary and perspectives .....</b>	<b>267</b>
<b>Anexo I .....</b>	<b>269</b>
<b>Anexo II .....</b>	<b>271</b>
<b>Anexo III .....</b>	<b>287</b>
<b>Anexo IV .....</b>	<b>293</b>
<b>Lista de publicaciones .....</b>	<b>303</b>

---

# Introducción General

El estudio de los objetos pertenecientes al Patrimonio Histórico y Cultural constituye uno de los principales intereses para arqueólogos, restauradores, conservadores e historiadores del arte. Estos profesionales buscan obtener información a partir de los objetos, en temas como:

- proveniencia de la pieza
- autenticidad de la pieza
- identificación de los materiales y de las técnicas de fabricación empleadas en la antigüedad
- detección de alteraciones superficiales, provocadas por las condiciones atmosféricas a las que han estado expuestos los objetos
- detección de posibles restauraciones

Para obtener dicha información, es necesario emplear métodos analíticos que sean capaces de revelar la naturaleza química de las piezas.

Ahora bien, es importante tener en cuenta que los objetos con importancia en el ámbito del Patrimonio Histórico y Cultural, se han fabricado con una amplia variedad de materiales como metales, cerámicas, vidrio, textiles, madera, papel, pergamino, etc., es más, un mismo objeto puede contener varios de esos materiales. Además, usualmente presentan formas complejas. Por lo tanto, se requieren técnicas de análisis versátiles, capaces de aplicarse con facilidad y rapidez, a diferentes tipos de materiales y en piezas de diversas formas y tamaños.

Los objetos que forman parte del Patrimonio Histórico y Cultural, representan las costumbres, los mitos, las creencias, la cultura de una civilización. Típicamente son hechos a mano, son irremplazables, cada pieza es única y en algunos casos constituyen la única forma para conocer

las poblaciones pasadas. Este hecho les da un valor incalculable y adscribe el compromiso de evitar cualquier daño sobre las piezas.

Hoy en día, el rango de técnicas químicas, físicas y micro-estructurales empleadas para la caracterización de hallazgos arqueológicos es muy amplio. Si bien es cierto, que todas las técnicas tienen sus pros y sus contras, el punto clave en el estudio de objetos en el campo del Arte y la Arqueometría es su valor intrínseco y, por lo tanto, la prohibición de hacer análisis invasivos o destructivos.

Las técnicas de análisis con haces de iones, llamadas técnicas IBA, del inglés, *Ion Beam Analysis*, se vienen utilizando de forma sistemática en la ciencia de materiales desde los años 90 y actualmente son técnicas bien establecidas. Como respuesta a sus múltiples ventajas, es decir, que son rápidas, sensibles, cuantitativas, multielementales, pero principalmente, a su carácter no destructivo y no invasivo, durante la última década, se ha visto un aumento de la popularidad y el uso de tres de estas técnicas en el campo del Arte y la Arqueometría: los métodos PIXE, PIGE y RBS. Además, dado que pueden ser utilizadas en condiciones atmosféricas, es posible analizar objetos de tamaños y formas muy variadas (caso común en las piezas del Patrimonio Histórico) y obtener información de diferentes áreas de la pieza en cuestión.

Aunque las técnicas IBA no dan información del estado químico de los átomos, si permiten determinar cuantitativamente la composición química (incluyendo los elementos traza), el espesor de las diferentes capas en que pueda estar estructurada una pieza y la distribución en profundidad de la composición elemental. Con esta información, se pueden conocer los materiales con los que se han hecho los objetos y las técnicas empleadas para su fabricación, su procedencia, su autenticidad, etc.

Por lo tanto, las técnicas IBA favorecen la convergencia entre las disciplinas científicas y humanísticas, con un interés en común: el estudio de obras de Arte y Arqueometría. Como fruto de esta unión, las investigaciones realizadas pueden aportar resultados profundos, que llevan a conclusiones sólidas sobre la historia de los objetos estudiados e indirectamente de las civilizaciones implicadas. El ejemplo más notable de este hecho se encuentra en uno de los museos más importantes a nivel mundial: el

---

Museo del Louvre, en París. En el sótano de este museo, se encuentra un laboratorio (Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, C2RMF) dotado, entre otros equipos, de un acelerador electrostático y un grupo de científicos dedicados exclusivamente al estudio del Patrimonio Histórico y Cultural utilizando las técnicas IBA. Fue precisamente en este lugar donde se desarrolló la estancia de investigación más larga de la presente tesis (8 meses). En España, el acelerador electrostático del Centro de Micro-Análisis de Materiales (CMAM) de la Universidad Autónoma de Madrid, posee una línea de extensión, conocida como micro-haz externo, que se utiliza principalmente para estudios arqueométricos. En esta línea de extensión se llevó a cabo la mayor parte de la investigación reflejada en esta tesis.

Si bien, el presente trabajo de tesis versa principalmente sobre la aplicación de las técnicas con haces de iones PIXE, PIGE y RBS, para el estudio de diferentes objetos con algún valor arqueológico, también se investiga la complementariedad del método PIXE con una técnica que recientemente ha comenzado a utilizarse en el campo del arte y la arqueometría (difracción de neutrones) y además, se expone una de las desventajas de las técnicas IBA: la formación de marcas de color en pigmentos blancos (materiales muy sensibles a la irradiación).

Aunque el método PIXE tiene muchas ventajas, en ocasiones, es necesario complementar sus resultados con otras técnicas de análisis. La difracción de neutrones es una técnica no destructiva y no invasiva, que permite el estudio de piezas sin ningún tratamiento previo. Además, debido a que la capacidad de penetración de los neutrones en la materia, es mayor que la de los iones, proporciona información de áreas más profundas del objeto. Para llevar a cabo esta parte del trabajo, se realizó una estancia corta de investigación en la instalación ISIS del Rutherford Appleton Laboratory (RAL) en Oxford, Inglaterra. Hasta donde se ha indagado, esta tesis presenta, por primera vez, un estudio complementario utilizando las técnicas PIXE y difracción de neutrones (ND) en el campo del Arte y la Arqueometría, con el estudio de bronce arqueológicos.

Finalmente, el estudio del comportamiento de algunos pigmentos blancos después de ser irradiados en las condiciones habituales de un experimento

PIXE con haces de protones, fue el resultado de la estancia de investigación desarrollada en el laboratorio del C2RMF.

Para exponer los resultados obtenidos durante el desarrollo del trabajo de tesis, la memoria se ha estructurado en cinco capítulos:

El **Capítulo I**, titulado *Técnicas de análisis utilizadas*, describe las técnicas IBA más utilizadas en la arqueometría, es decir, PIXE, NRA y RBS, haciendo énfasis en la primera de ellas, ya que es la que más se ha aplicado en esta tesis. Se resumen también otras técnicas analíticas empleadas en este trabajo de investigación como microscopía Raman, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), difracción de rayos X (DRX) y difracción de neutrones (ND).

En el **Capítulo II** (*Aceleradores de iones y líneas de trabajo*) se detallan las líneas experimentales de los aceleradores de partículas, utilizadas en el desarrollo de la tesis. Aunque gran parte de los experimentos presentados en esta tesis se han realizado en la línea de micro-haz externo del acelerador Tándem de 5MV del CMAM, también se han llevado a cabo algunas medidas en la línea multifunción. Durante las dos estancias realizadas en el C2RMF (de seis y dos meses, respectivamente), los experimentos se realizaron en la línea de micro-haz externo del acelerador Tándem de 2MV de AGLAE, que también será explicada en detalle en este capítulo.

El **Capítulo III** muestra tres ejemplos de *Aplicaciones de las técnicas IBA*. La capacidad de PIXE en la determinación de la composición química de los materiales se ha utilizado para clasificar un grupo de vidrios, de acuerdo a sus materias primas. Por su parte, la técnica RBS se ha empleado para estudiar las capas de nanocompuestos que se forman en las cerámicas que presentan lustre o brillo metálico. Finalmente, PIGE se ha valorado positivamente como una técnica que permite la autenticación de zafiros naturales.

Si en el capítulo III se muestran las bondades de la técnica PIXE, en el **Capítulo IV** se presenta la complementariedad de este método con la difracción de neutrones (ND-TOF) en el *Estudio de hachas de talón por PIXE y difracción de neutrones*. Con ND-TOF, se obtiene información de las

---

muestras de una manera fácil, incluso para objetos de grandes tamaños y sin ningún tratamiento previo.

Finalmente, en el **Capítulo V** se presenta un estudio sobre el efecto del impacto de los protones con energía de 3 MeV en pigmentos blancos, con ayuda de las técnicas Raman, DRX y XPS. Esta parte de la tesis se realizó en el C2RMF y con ella se pretende dar a los usuarios de PIXE, técnica normalmente utilizada para el estudio de pigmentos, la información necesaria sobre las consecuencias de la *Irradiación de pigmentos*.





---

# General Introduction

The study of Cultural Heritage objects is one of the main tasks of archaeologists, restorers, curators and art historians who search information, in topics like:

- materials identification and fabrication technologies used in the antiquity
- materials provenance
- objects authenticity
- detection of surface alterations, due to weathering under atmospheric or buried conditions
- detection of restorations

In order to obtain this information, it is necessary to employ analytical methods which are able to determine the chemical nature of the piece.

Furthermore, objects relevant to cultural heritage are constituted of a great variety of materials such as metals, ceramics, glass, textile, wood, paper, parchment, etc., and, moreover, the same object can include several of these materials and exhibit a complex shape. Therefore, the use of versatile and fast analytical techniques adapted to the different types of materials and artefacts of diverse forms and sizes is required.

Cultural heritage objects reflect the customs, the myths, the beliefs, and the culture of a civilization. Typically they are handmade, irreplaceable, every piece is unique and in several cases they potentially represent the only way to understand past populations. This fact gives them an incalculable value and it is thus essential to avoid any damage on them.

Nowadays, the range of chemical, physical and micro-structural techniques employed for the characterization of art works or archaeological findings is very wide. Though it is true that all techniques have their advantages and their drawbacks, the key factor in the study of art and archaeological objects is their intrinsic value, and therefore, invasive or destructive analyses should be avoided.

The techniques named as *Ion Beam Analysis* (IBA) have been used in materials science systematically since the nineteen sixties, and they are nowadays quite well established techniques. Due to their numerous many advantages (they are fast, sensitive, quantitative, multielemental) but overall, to their non-destructive and non-invasive character, during the last decade, three of these IBA techniques have increased their popularity and found widespread use in the field of art and archaeology: PIXE (Particle-Induced X-ray Emission), PIGE (Particle-Induced Gamma-ray Emission) and RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry). In addition, they can be used under atmospheric conditions. This fact enables to analyze objects of various sizes and shapes (very common in cultural heritage artefacts) and to obtain information from different areas of the piece.

Although IBA techniques do not give information on the chemical state of constituent atoms, they allow the quantitative determination of the elemental composition (including trace elements), the thickness of the different layers of the piece and the elemental distribution in depth. With this information, it is possible to infer the nature of the materials and the techniques used for making the objects, determine its provenance, check its authenticity, etc.

Thanks to this wealth of information, IBA techniques can favour the convergence between scientific and humanistic disciplines having a common interest in the study of art works. As a consequence of this collaboration, investigations can yield sound results, leading to solid conclusions about the history of the objects and indirectly of the civilizations involved. A remarkable example of such a symbiosis is found in one of the most important museums in the world: the Louvre Museum in Paris. The basement of the building of this museum houses a laboratory (Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, C2RMF),

---

which possesses, among other equipments, an electrostatic accelerator. A scientific team is dedicated exclusively to the study of cultural heritage applying IBA techniques. It was precisely in this institution where the longer foreign research stay was spent during this thesis (8 months). In Spain, the electrostatic accelerator at the Centro de Micro-Análisis de Materiales (CMAM) of the Universidad Autónoma de Madrid has an extension line, known as the external micro-beam, which is mainly used for archaeometry studies. Most of the research presented in this thesis was carried out at this extension line.

While this thesis mainly focuses on the application of the ion beam techniques PIXE, PIGE and RBS, to the study of various archaeological objects, it contains two additional issues, on one hand the association of PIXE with a complementary technique which can optimise its use and on the other hand, a detrimental effect of proton irradiation that constitutes a significant limitation.

Although the PIXE method has many advantages, in some cases it is necessary to complement its results with those obtained by other analytical techniques. Neutron Diffraction (ND) has recently begun to be used in the field of art and archaeometry. ND is a non-destructive and non-invasive technique, which allows the study of objects without any treatment. Furthermore, because the penetration length of neutrons in matter is greater than that of the ions, neutron diffraction provides averaged information from the bulk sample, rather than from surface regions. This part of the work was performed thanks to a short research stay at the ISIS facility in the Rutherford Appleton Laboratory (RAL) in Oxford, England. To our knowledge, this thesis presents, for the first time, a complementary study using PIXE and ND in the field of art and archaeometry, applied to the study of archaeological bronzes.

The second issue mentioned concerns the effects of beam damage in materials sensitive to irradiation, such as colour marks on white pigments. This was the scope of the research stay at the laboratory of C2RMF where I studied the behaviour of some white pigments after irradiation under the usual conditions of a PIXE experiment with a proton beam.

The manuscript is structured in five chapters:

**Chapter I**, entitled *Técnicas de análisis utilizadas*, describes the most commonly used IBA techniques in archaeometry, which are, PIXE, PIGE and RBS, with emphasis on the former, since it is the one most widely applied in this thesis. Other analytical techniques employed in this research are also summarized: Raman microscopy, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), X-Ray Diffraction (XRD) and ND.

In **Chapter II** (*Aceleradores de iones y líneas de trabajo*) details are given on the experimental lines of the particle accelerators used in the development of the thesis. Although most of the experiments presented in this thesis have been made at the external micro-beam line of the tandem accelerator of 5 MV at the CMAM, some measurements have also been performed at the multipurpose line. During two stays at the C2RMF (six and two months respectively), experiments were conducted at the external micro-beam line of the tandem accelerator of 2 MV, which will also be described in detail in this chapter.

**Chapter III** shows three applications of IBA techniques (*Aplicaciones de las técnicas IBA*). The ability of PIXE for the determination of the chemical composition of materials has been used to classify a group of glasses, according to their components. Meanwhile, the RBS technique has been used to study the layers of nanocomposites that are formed in luster ceramics. Finally, PIGE has been found as a useful technique for the authentication of natural sapphires.

If Chapter III illustrates the advantages of the PIXE technique, **Chapter IV** shows its complementarity with neutron diffraction-time of flight (ND-TOF) for the study of bronze axes (*Estudio de hachas de bronce por PIXE y difracción de neutrones*). With ND-TOF, structural information can be easily obtained from samples, even from objects of large sizes and without any pre-treatment.

Finally, **Chapter V** presents a study on the effect of 3 MeV protons upon white pigments, using Raman techniques, XRD and XPS. This part of the thesis was conducted in the C2RMF and it is intended to give to PIXE users the necessary information on the consequences of pigments irradiation (*Irradiación de pigmentos*).

# CAPÍTULO I

## *Técnicas de análisis utilizadas*

---

*Las técnicas de análisis con haces de iones, más conocidas como técnicas IBA (Ion Beam Analysis) han sido elegidas en este trabajo como las herramientas principales para la caracterización de los objetos con valor histórico y cultural. De entre todo el conjunto de técnicas IBA, son las técnicas PIXE (Particle Induced X-ray Emission), PIGE (Particle Induced Gamma-ray Emission) y RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) las más utilizadas en el campo de la arqueometría, debido principalmente a su carácter no destructivo, a que no requieren preparación de muestras y a la posibilidad de obtener información cuantitativa referente a la composición, al espesor de las diferentes capas en que pueda estar estructurada una pieza y a la distribución en profundidad de la composición elemental.*

*Además de las técnicas IBA mencionadas, en este trabajo de investigación se han utilizado otras técnicas complementarias como, microscopía Raman, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, difracción de rayos X y difracción de neutrones. En este capítulo se describen las técnicas de análisis utilizadas en el desarrollo de la tesis profundizándose desde el punto de vista teórico y práctico en las técnicas IBA y enfocando su uso en el campo de la arqueometría.*



## **Contenido**

1. Técnicas de análisis con haces de iones .....	31
1.1 PIXE, Particle Induced X-ray Emission .....	35
1.2 NRA, Nuclear reaction Analysis .....	64
1.3 RBS, Rutherford Backscattering Spectroscopy.....	70
2. Otras técnicas utilizadas.....	76
2.1 Microscopía Raman.....	76
2.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) .....	77
2.2 Difracción de rayos X (DRX) .....	78
2.3 Difracción de neutrones (ND) .....	79
Bibliografía .....	85

---



# 1. Técnicas de análisis con haces de iones

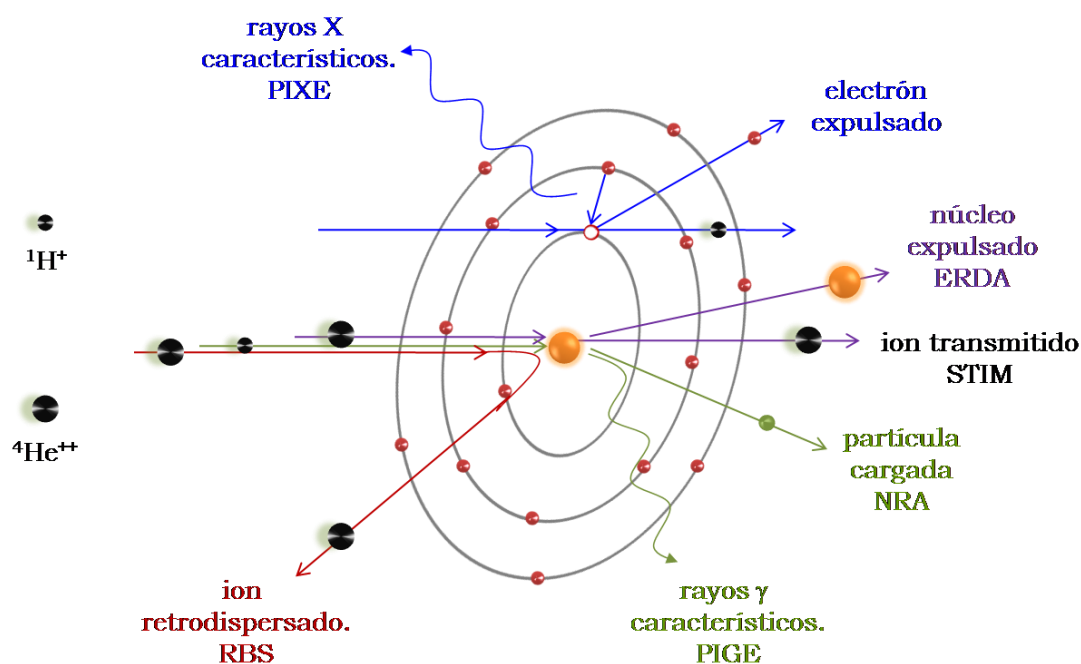
Las técnicas IBA (del inglés Ion Beam Analysis) más utilizadas en arqueometría son las siguientes:

- Particle Induced X-ray Emission (PIXE): *Emisión de rayos X inducida por partículas.*
- Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS): *Espectrometría de retrodispersión Rutherford*
- Elastic Recoil Detection Analyses (ERDA): *Análisis por detección de retrocesos elásticos.*
- Nuclear Reaction Analyses (NRA): *Análisis por reacciones nucleares.* Comprende Particle Induced Gamma-ray Emission (PIGE) y detección de partículas cargadas.

Las técnicas RBS y NRA comenzaron a emplearse en 1957<sup>1</sup>. Posteriormente, gracias al desarrollo de nuevos detectores semiconductores de rayos X<sup>2</sup>, en los años 70 surgió el método analítico PIXE<sup>3</sup>. Unos años más tarde se originó la técnica ERDA<sup>4</sup>.

De manera general, en las técnicas IBA un haz de partículas cargadas y aceleradas, con energía del rango de los millones de eV, se dirige a una muestra y como resultado se producen distintos eventos atómicos y nucleares, que dan lugar a la emisión de diferentes productos, entre ellos: rayos X, rayos  $\gamma$  y partículas cargadas. Cuando el producto emitido son rayos X, aplicamos la llamada técnica PIXE, si se trata de rayos gamma, la

técnica PIGE y, si son partículas cargadas, la técnica RBS, NRA o ERDA. Desde el punto de vista experimental, cada una de las técnicas requiere el uso de un tipo determinado de detector para capturar cada uno de los productos. La medida de la energía y del número de productos emitidos, proporciona la composición elemental de la muestra (PIXE), la composición de los elementos ligeros (PIGE) y/o la distribución en profundidad de la composición elemental (RBS). En la Figura 1 se muestran los diferentes procesos que ocurren cuando se irradia un material.



**Figura 1.** Diagrama de los procesos fundamentales de las técnicas IBA: Particle Induced X-ray Emission (PIXE), Elastic Recoil Detection Analyses (ERDA), Scanning Transmission Ion Microscopy (STIM), Nuclear Reaction Analysis (NRA), Particle Induced Gamma-ray Emission (PIGE) y Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS).

En general, las principales ventajas de las técnicas IBA son:

- No destructivas (en la mayoría de los materiales).
- Cuantitativas, se espera una exactitud en la determinación de la composición experimental del 5% en los mejores casos.
- Con la aplicación de varias técnicas se puede detectar todo tipo de elementos, tanto pesados como ligeros.

- Pueden ser implementadas simultáneamente, seleccionando las condiciones de medida específicas y disponiendo del equipo experimental adecuado.
- Proporcionan información espacial a través de perfiles de profundidad o distribución elemental con resolución espacial micrométrica.

Sus limitaciones son:

- Debido a la limitada capacidad del haz de iones de penetrar en la materia y a la atenuación de los rayos X generados (para el caso de PIXE), sólo permite un análisis superficial (menos de 50  $\mu\text{m}$ ); como consecuencia, la determinación de la composición de la matriz puede estar influida por alteraciones superficiales.
- No dan información del estado químico de los elementos.
- En vacío, el análisis de materiales aislantes puede ser problemático debido a que el objeto se puede cargar eléctricamente. Normalmente, esto se evita recubriendo las muestras con grafito metalizado, o utilizando un cañón de electrones, cuya función es neutralizar la carga positiva que se deposita en la muestra.
- Algunos materiales sensibles al calor o al daño por radiación, como por ejemplo los compuestos orgánicos se pueden deteriorar.

La gran versatilidad de las técnicas de análisis con haces de iones, ha permitido su aplicación en campos muy diversos<sup>5</sup> como la Medicina, Biología<sup>6</sup>, Ciencias Medioambientales<sup>7</sup>, Ciencia de Materiales<sup>8,9</sup> y el Arte y la Arqueometría<sup>10</sup>.

Las aplicaciones IBA en el área de la arqueometría comenzaron prácticamente desde su descubrimiento. Ya en las primeras actas del congreso “International Meeting on Chemical Analysis by Charged Particle Bombardment” en 1971 se presentaron los primeros artículos relacionados con la aplicación de PIXE al estudio de cerámicas<sup>11</sup> y de PIGE en obsidianas<sup>12</sup>. Desde entonces, las técnicas PIXE, PIGE y RBS son aplicadas de manera rutinaria al estudio y la conservación de objetos de Arte y del

Patrimonio Histórico<sup>13</sup>, donde es imprescindible cumplir una serie de requisitos, como realizar análisis sin alterar la composición y la apariencia de las muestras.

La elección de una o varias técnicas experimentales ha de hacerse según la información que se desee obtener del análisis (elementos presentes, análisis global o perfil de concentración). No obstante, cuando se aplican todas las técnicas simultáneamente se obtiene un análisis más completo. Como en principio, las condiciones experimentales que se utilizan para la caracterización de las muestras no generan ninguna alteración, las muestras pueden ser analizadas tantas veces como se desee.

## 1.1 PIXE, Particle Induced X-ray Emission

La emisión de rayos X inducida por partículas es un método de análisis basado en técnicas de física atómica<sup>14</sup>. Permite la determinación rápida, en algunos minutos, de la composición elemental de una muestra y presenta la ventaja sobre otras técnicas de tener buenos límites de detección (en condiciones ideales, del rango de los  $\mu\text{g/g}$ ) para un amplio número de elementos. Esta es la razón por la cual es la técnica más utilizada en la determinación de elementos traza. Posee un carácter multielemental (en un único análisis es posible determinar todos los elementos presentes en la muestra, desde el Na al U).

En arqueometría es ampliamente utilizada<sup>15</sup> gracias a la baja intensidad de corriente (menos de 10 nA, es decir, menos de algunas decenas de mW), al hecho de que no se necesita ningún tratamiento previo de la muestra y a que se pueden llevar a cabo medidas en el aire. Por lo tanto, la técnica es no invasiva, no destructiva y puede ser aplicada a artefactos de grandes dimensiones.

Para la irradiación del material, se emplean iones con energía en el rango de 0.5 a 10 MeV (normalmente protones de 2 a 3 MeV) y para registrar los rayos X emitidos, se usan detectores de rayos X de estado sólido de Si(Li) o de germanio de alta pureza, los cuales discriminan los diferentes rayos X a través de sus energías. La energía de los rayos X emitidos es característica del átomo bombardeado en el proceso de irradiación, y el número de rayos X producido para cada elemento que compone el material, es función de la concentración elemental de la muestra<sup>16,17,18</sup>. Los rayos X producidos a diferentes profundidades en la muestra, se atenúan, no sólo en su recorrido en el camino de salida, sino también por la ventana del detector y en cualquier filtro o espacio de aire que deban atravesar antes de llegar al detector.

Las características principales de la técnica son:

- Debido a la alta producción de rayos X, es posible obtener espectros PIXE en intervalos cortos de tiempo (menos de 15 minutos para la mayoría de las aplicaciones) y con una intensidad de corriente del haz incidente relativamente baja (disminuyendo el riesgo de daño en el material).
- Análisis multielemental, convencionalmente desde el Na hasta el U, el límite inferior del sodio corresponde a 1 keV, esta restricción se debe al tipo de ventana de entrada del detector de rayos X. Con los detectores adecuados (espectrómetros dispersivos en longitud de onda (WDS) o semiconductor de ventana ultrafina) el rango se puede extender hasta el carbono.
- La determinación de la composición elemental en muestras gruesas se hace con programas de tratamiento sofisticados que tienen en cuenta los efectos de matriz de la muestra, el poder de frenado del haz y la absorción de rayos X.
- Dependiendo de la composición de la muestra, se esperan sensibilidades de 1 a 10  $\mu\text{g/g}$  con protones de 2.5 MeV, para los elementos con número atómico entre 20 y 40 con las líneas K y para los elementos con número atómico entre 60 y 90 con las líneas L.
- Poco sensible a la dispersión de la energía en el aire, por tanto, es posible utilizar la técnica en haz interno (al vacío) o en haz externo (al aire), con lo cual se pueden realizar análisis no destructivos y en casi cualquier tipo de muestra: sólidos, líquidos o gases (los dos últimos exclusivamente con un haz externo).
- El barrido del haz sobre la muestra durante el análisis (o de la muestra sobre el haz) permite hacer medidas en áreas grandes (desde una a decenas de  $\text{mm}^2$ ) con un macro-haz o en áreas pequeñas (desde menos de 1  $\mu\text{m}^2$  hasta decenas de  $\mu\text{m}^2$ ) con un micro-haz de alta resolución espacial y además, obtener mapas de distribución espacial de los elementos.

Sin embargo, a pesar de todas las ventajas anteriormente descritas, la técnica presenta una serie de limitaciones:

- Como los rayos X no dan información de la profundidad en la muestra en la cual se han producido, el método PIXE en principio no permite hacer perfiles de concentración en profundidad. Sin embargo, para realizar este tipo de estudios, se ha desarrollado la variante “PIXE diferencial”. El procedimiento consiste en variar la energía del haz incidente<sup>19</sup>, o bien, el ángulo de irradiación<sup>20</sup>, con lo cual el haz penetra a diferentes profundidades en el material, haciendo posible la obtención de perfiles de concentración<sup>21,22</sup>.
- Los espectros obtenidos son complejos, por lo que su análisis implica, además de la deconvolución de las líneas de rayos X, la de los picos de escape, picos suma y forma del fondo, los cuales se explicaran más adelante. Además, se debe tener en cuenta la interferencia entre las líneas L de los elementos pesados con las líneas K de los elementos ligeros, por ejemplo las líneas L de las tierras raras en muestras minerales.
- La profundidad analizada depende de la composición de la matriz, debido a la atenuación de sus rayos X en la muestra.
- La determinación de los elementos minoritarios en algunos casos requiere el uso de filtros.

De acuerdo al tamaño del haz, la técnica PIXE se clasifica como macro-PIXE cuando el tamaño del haz es del orden del milímetro y como micro-PIXE ( $\mu$ -PIXE) cuando es del orden de los micrómetros.

En el caso de que el análisis PIXE se realice en vacío, se minimiza, entre otros, la pérdida de energía de los iones y su dispersión tanto en energía como en resolución lateral, no obstante, se requiere que las muestras a analizar sean estables en condiciones de vacío y que se puedan irradiar con protones sin que se alteren por sobre calentamiento.

Para el estudio de objetos grandes y/o delicados (estudios arqueométricos) o estudios in vivo, la utilización del haz externo<sup>23,24</sup> con la muestra en la atmósfera del laboratorio o de helio, puede resultar más útil que el tradicional análisis en vacío. En este caso, la atmósfera interpuesta entre el haz y la muestra, la cual es ligeramente conductora, evita que se carguen las muestras aislantes y además, modera el efecto térmico producido por el choque del haz, lo cual conlleva a que se minimice cualquier tipo de modificación sobre la superficie de las muestras, hecho de gran importancia en el campo de la arqueometría.

### **1.1.1 Principio Físico**

Según los resultados de la mecánica cuántica, en un átomo, todos los electrones que lo configuran, ocupan niveles discretos de energía.

Cuando un átomo estable es bombardeado con un haz de partículas energéticas cargadas, los electrones de las capas más internas son expulsados creando huecos o vacantes, pasando el átomo a un estado excitado. Cuando esto ocurre, el átomo en estado excitado tiende a volver rápidamente (en aproximadamente  $10^{-15}$  s) a su estado fundamental para lo cual se producen ciertas transiciones permitidas para los electrones de las capas más externas hacia las vacantes producidas en las capas internas. En este proceso se libera el exceso de energía (igual a la diferencia de energía de niveles entre los que se produce el salto electrónico) con la emisión de un rayo X o de un electrón Auger.

La técnica PIXE es muy similar a la EPMA (Electron Probe Micro-Analysis) o a la XRF (X-Ray Fluorescence). La diferencia radica en el tipo de radiación ionizante utilizada: iones, electrones o rayos X.

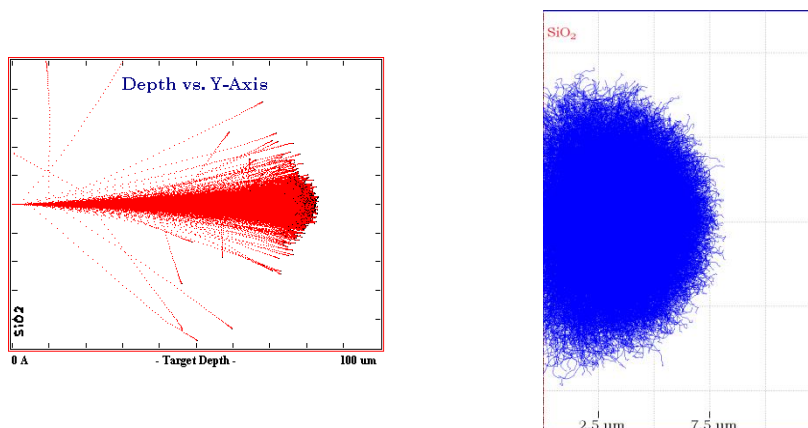
#### *- Diferencias entre PIXE y EPMA*

El hecho de que los protones o iones sean más pesados que los electrones da lugar a importantes diferencias entre las técnicas:

- La trayectoria de la partícula incidente es más rectilínea: al irradiar una muestra, los iones penetran en cualquier material, disminuyendo gradualmente su energía a lo largo de una trayectoria casi recta hasta que se detienen, mientras que los electrones

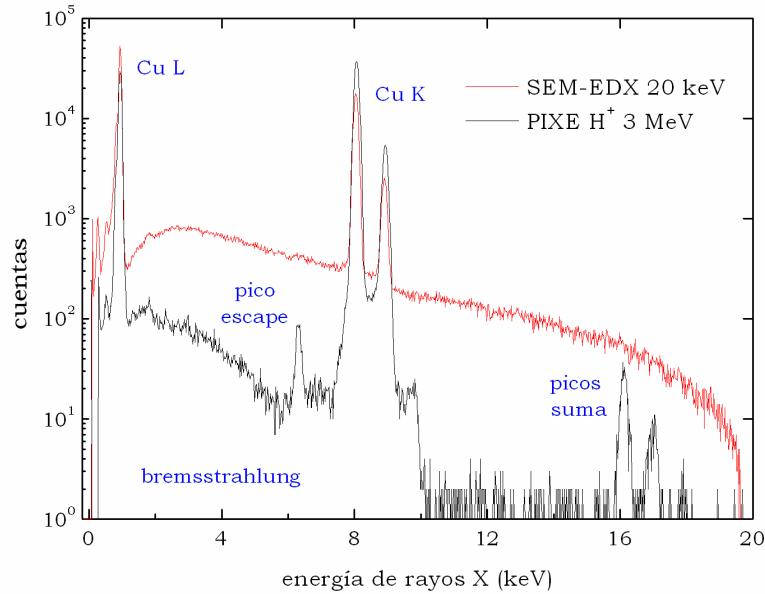


recorren un complicado camino en zigzag analizando una zona en forma de pera como se puede ver en la Figura 2.



**Figura 2.** Penetración de protones y de electrones a las energías de trabajo normales (3 MeV y 30 keV, respectivamente) en una muestra de cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ). Para este material, los protones atraviesan 80  $\mu\text{m}$  en profundidad, mientras que los electrones no llegan a atravesar los 8  $\mu\text{m}$ . Las simulaciones presentadas, se han obtenido mediante el método Montecarlo en los programa TRIM<sup>25</sup> para los protones y con CASINO<sup>26</sup> para los electrones.

- La profundidad del material analizado depende, de la fuerza de frenado de la fuente de irradiación (protones o electrones) y de la atenuación de los rayos X, en la matriz de la muestra. En general, para haces de electrones la profundidad de análisis es de algunos micrómetros mientras que en PIXE es de 3 a 50  $\mu\text{m}$ .
- Los análisis con sondas electrónicas se realizan en atmósfera de vacío, con lo cual, generalmente se requiere hacer muestreo del material, mientras que para PIXE, pueden ser realizados también a presión atmosférica, favoreciendo el análisis de objetos de grandes dimensiones o frágiles, como pergaminos, libros, pinturas o papel.
- La sensibilidad para la sonda electrónica es de 1000  $\mu\text{g/g}$  mientras que para PIXE es de 1 a 10  $\mu\text{g/g}$ , esto se debe a que la radiación de frenado (bremsstrahlung) para los iones es mucho más baja en el espectro de rayos X que para los electrones. En la Figura 3 se muestra la comparación de los espectros del cobre tomados con las dos técnicas<sup>27</sup>.

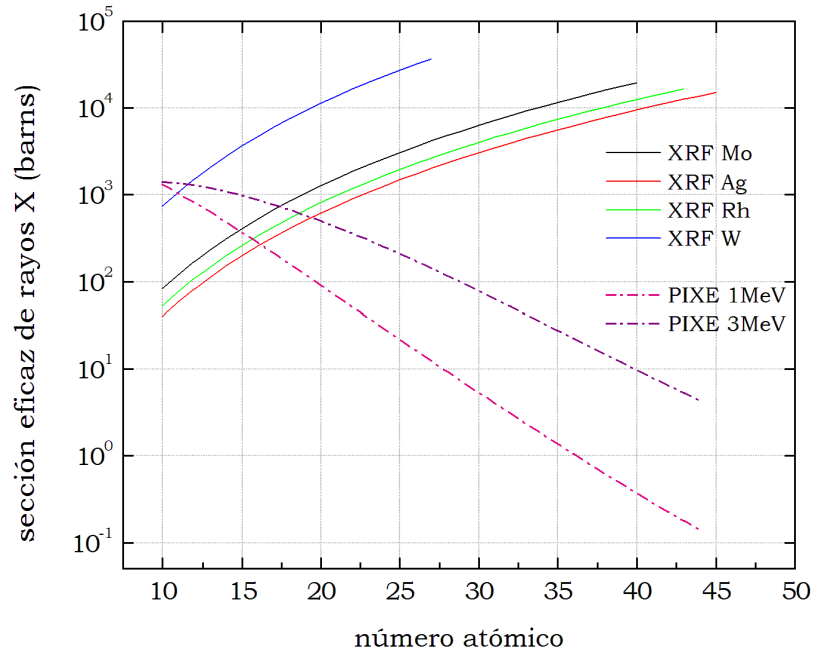


**Figura 3.** Espectros de rayos X de una muestra de Cu. La línea roja representa el espectro con la microsonda de electrones a 20 KV y la línea negra con la microsonda de protones a 3 MeV.

- *Diferencias entre PIXE y XRF*

En XRF, la fuente de excitación son rayos X, y para generarlos, se utiliza un tubo de rayos X, una fuente radioactiva, o un haz producido por radiación sincrotrón. Las diferencias más importantes de esta técnica con PIXE son<sup>28</sup>:

- En XRF convencional (con tubo de rayos X o fuente radioactiva), el análisis elemental completo de una muestra se encuentra restringido al rango de energías de la fuente. Este hecho contrasta con el carácter multielemental de PIXE, donde la concentración de los elementos desde el Na al U se obtiene con partículas de una sola energía.
- En las técnicas XRF y PIXE, la profundidad analizada depende de la matriz de la muestra. No obstante, los rayos X penetran generalmente mucho más en un material que las partículas cargadas, por tanto, la profundidad analizada en XRF es mayor que en PIXE. Por ejemplo, los rayos X de la plata (22 keV) penetran en una muestra de cuarzo 2 mm mientras que, los protones a 3 MeV llegan hasta 80  $\mu\text{m}$ .



**Figura 4.** Sección eficaz de producción de rayos X para XRF con los tubos de rayos X más utilizados (Mo, Rh, Ag, y W) y para PIXE con protones de 1 y 3 MeV.

- La sección eficaz de rayos X varía en sentido inverso para las dos técnicas, así, los elementos ligeros se miden mejor con PIXE, mientras que para los elementos pesados XRF es más efectiva. En la Figura 4 se muestra una comparación de la probabilidad de obtener rayos X con estas dos técnicas. Los valores de la sección eficaz para PIXE fueron obtenidos utilizando el programa GUCSA (ver sección 1.1.4) y para XRF, utilizando la energía  $E$  de las líneas K de elementos de los tubos de rayos X, según la fórmula<sup>29</sup>:

$$\sigma = \frac{30.3 \cdot Z^{3.94}}{N_A \cdot E^3} \quad 1.1$$

donde  $N_A$  representa el numero de Avogadro y  $Z$  el número atómico.

- A diferencia de XRF, cuando la fuente de excitación son iones acelerados, además de los rayos X, se producen rayos gamma y partículas retrodispersadas, dando lugar a las técnicas PIGE o RBS (de las cuales se hablará en la sección 1.2 y 1.3) con lo cual PIXE se puede complementar y obtener un análisis más completo de la muestra.

- Una ventaja de XRF convencional es la posibilidad de hacer análisis in situ con equipos portátiles, mientras que con PIXE, el objeto debe trasladarse al acelerador. Sin embargo, existen algunos sistemas de PIXE portátil<sup>30,31</sup> basados en fuentes radiactivas de  $^{210}\text{Po}$ .

### 1.1.2 Transiciones electrónicas

Las transiciones electrónicas de los rayos X emitidos relaciona, tanto la localización de la vacante creada al interaccionar el haz con los electrones de las capas internas, como la posición original del electrón que llena dicha vacante.

Los electrones se encuentran en el átomo distribuidos en las distintas capas y subcapas de energía. Cada capa puede tener un máximo de  $2n^2$  electrones con un valor discreto de energía.

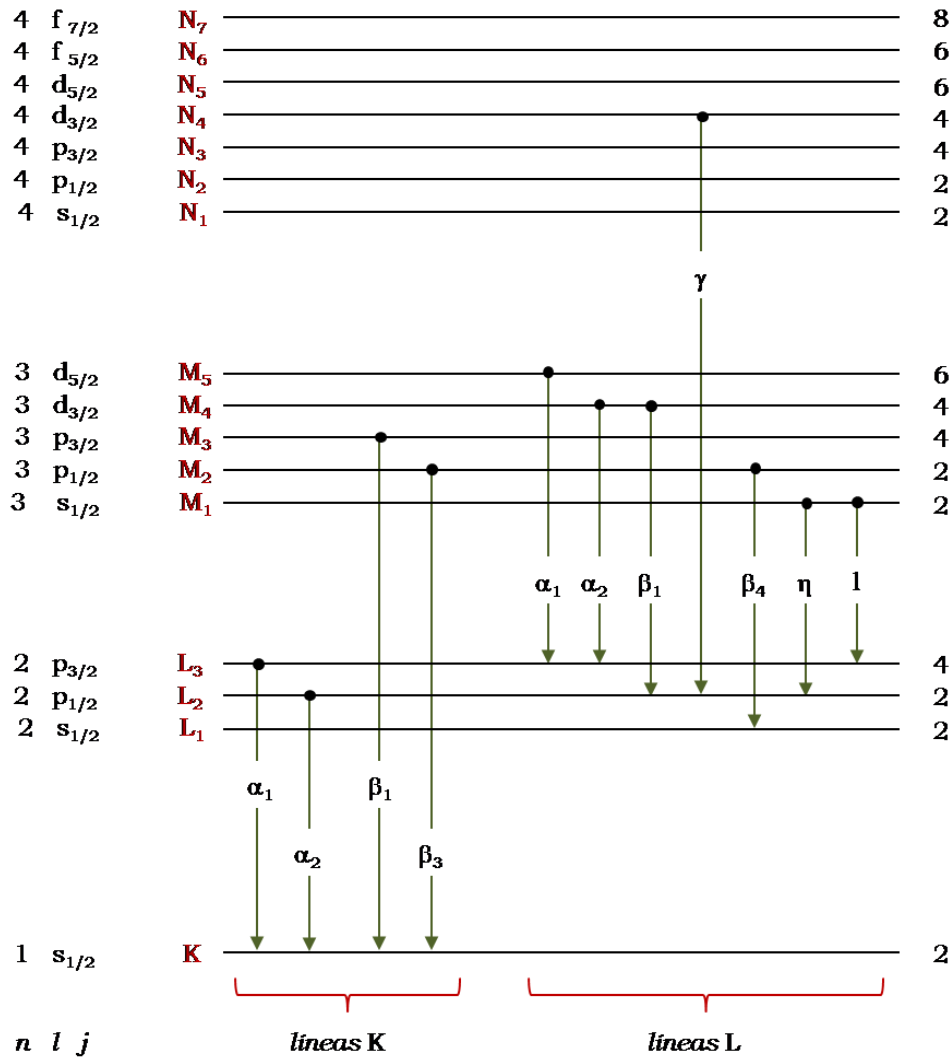
La capa donde los electrones están más estrechamente unidos al núcleo y por lo tanto, con mayor energía de ligadura es la K (número cuántico principal,  $n = 1$ ), seguido de la capa L ( $n = 2$ ) de menor energía que el nivel K y que posee tres subcapas,  $l = 0, j = 1/2$ ;  $l = 1, j = 1/2$  y  $l = 1, j = 3/2$ . Las capas siguientes son respectivamente M, N y O, con  $n = 3, 4$  y  $5$ , se encuentran más alejados del núcleo del átomo y tiene menor energía de ligadura que las capas anteriores.

Según la mecánica cuántica, las transiciones electrónicas permitidas son las que siguen las siguientes tres reglas de selección basadas en los números cuánticos  $n$ ,  $l$  (número cuántico orbital) y  $j$  (momento angular total del electrón):

$$\Delta n \geq 1; \Delta l = 1 \text{ y } \Delta j = 0, \pm 1$$

Las transiciones electrónicas permitidas producen líneas discretas en el espectro: líneas K, líneas L y así sucesivamente de acuerdo al lugar donde ocurre la ionización. Cada línea está generalmente agrupada en tres subgrupos,  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ . Las líneas  $\alpha$  son de menor energía y más intensas que las líneas  $\beta$ . A su vez, las líneas  $\beta$  son de menor energía y más intensas que las líneas  $\gamma$ . El valor de energía de los subgrupos y la relación de intensidades provee la huella digital que identifica cada elemento.

En la Figura 5 se muestra un resumen de la nomenclatura y las transiciones electrónicas permitidas para las líneas K y L.



**Figura 5.** Diagrama de las principales transiciones de los niveles K y L de energía empleadas en la técnica PIXE para identificar los elementos.

Para nombrar las transiciones electrónicas se suele utilizar la notación de Siegbahn, donde una letra mayúscula indica la capa donde se creó la vacante, la letra griega identifica la intensidad del pico (en orden descendente, comenzando por  $\alpha$ ), y un número natural en subíndice que muestra el desdoblamiento. Hoy en día es cada vez más usual utilizar la nomenclatura IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) donde de una manera sencilla se describe el proceso de emisión de rayos X<sup>32</sup>. En la Tabla 1 se comparan los dos tipos de notaciones para las líneas de rayos X más utilizadas.

<i><b>Siegbahn</b></i>	<i><b>IUPAC</b></i>	<i><b>Siegbahn</b></i>	<i><b>IUPAC</b></i>	<i><b>Siegbahn</b></i>	<i><b>IUPAC</b></i>
$K\alpha_1$	K-L <sub>3</sub>	$L\alpha_1$	L <sub>3</sub> -M <sub>5</sub>	$M\alpha$	M <sub>5</sub> -N <sub>7</sub>
$K\alpha_2$	K-L <sub>2</sub>	$L\alpha_2$	L <sub>3</sub> -M <sub>4</sub>	$M\beta$	M <sub>4</sub> -N <sub>6</sub>
$K\beta_1$	K-M <sub>3</sub>	$L\beta_1$	L <sub>2</sub> -M <sub>4</sub>	$M\gamma$	M <sub>3</sub> -N <sub>5</sub>
$K\beta_3$	K-M <sub>2</sub>	$L\beta_4$	L <sub>1</sub> -M <sub>2</sub>		
		$L\gamma_1$	L <sub>2</sub> -N <sub>4</sub>		
		$L\eta$	L <sub>2</sub> -M <sub>1</sub>		
		$L\iota$	L <sub>3</sub> -M <sub>1</sub>		

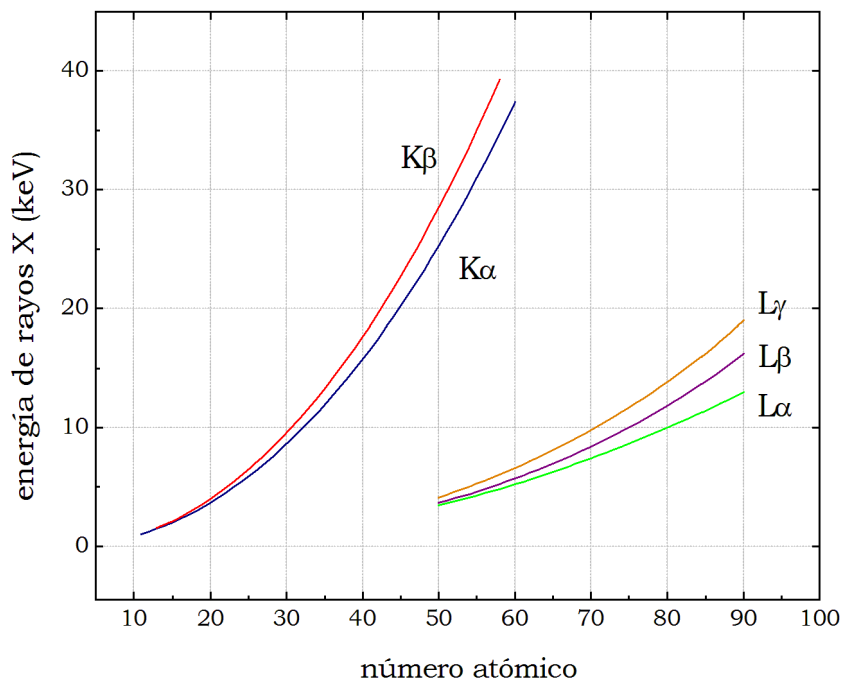
**Tabla 1.** Correspondencia de las notaciones Siegbahn e IUPAC de las principales líneas de rayos X.

### 1.1.3 El espectro PIXE

En el espectro PIXE se representa la energía de los rayos X frente al número de cuentas. Como resultado del proceso descrito en la sección 1.1.1, se emiten rayos X con una energía  $E$  característica, la cual está relacionada con el número atómico  $Z$  de cada elemento que compone el material de acuerdo a la ley de Moseley<sup>33,34</sup>:

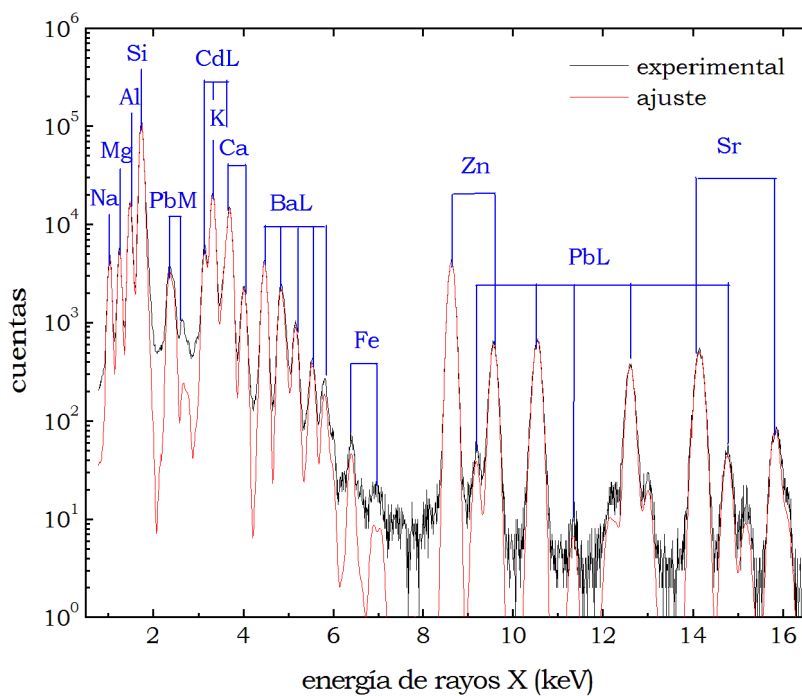
$$E = C (Z - s)^2 \quad 1.2$$

donde  $C$  es una constante que para la capa K es de aproximadamente 0.01 keV y  $s$  una constante de apantallamiento cercana a 1. El comportamiento parabólico de la energía de rayos X de las líneas K y L frente al número atómico se puede ver en la Figura 6.



**Figura 6.** Energía de los rayos X de las líneas K y L en función del número atómico.

De esta forma, un espectro PIXE como el que se muestra en la Figura 7, se compone de una serie de picos de forma Gaussiana, distribuidos en un rango de energía y que están superpuestos sobre un fondo continuo.



**Figura 7.** Espectro PIXE de un vidrio de referencia NIST 1412 obtenido con un haz de protones a 3 MeV.

Tras hacer una calibración precisa en energía, que depende de las características de los detectores y del sistema de medida, es posible, a partir de las intensidades de los rayos X emitidos, determinadas experimentalmente con el número de cuentas, obtener la composición elemental de la muestra.

En un espectro típico, se suelen utilizar las líneas K y L para identificar y cuantificar los elementos que componen un material.

- *Fondo continuo*

Todo espectro PIXE se superpone a un fondo continuo compuesto principalmente por: radiación de frenado (bremsstrahlung) producida por electrones secundarios, radiación de frenado por el proyectil y dispersión de los rayos gamma emitidos por reacciones nucleares.

*Radiación de frenado producida por electrones secundarios:*

Aparece en la región de baja energía del espectro PIXE y se debe a los electrones secundarios generados por el impacto de los protones con electrones de las capas más alejadas del núcleo, que al ser arrancados, producen nuevas vacantes. Estos electrones a su vez, en su proceso de frenado, emiten radiación de fondo de rayos X.

La energía máxima que el ion incidente de masa  $M$  y energía  $E_p$  puede dar a un electrón secundario de masa  $m$  es:

$$E_{\max} = \frac{4Mm}{(m + M)^2} E_p \quad 1.3$$

Cuando  $M \gg m$

$$E_{\max} \approx \frac{4m}{M_p} E_p \quad 1.4$$

De esta ecuación se deduce que, cuando se irradia con protones, la energía máxima del electrón secundario puede ser de 1/500 la energía incidente del protón. De esta forma, la radiación de frenado producida por los electrones secundarios no puede tener valores de energía mayores que este máximo. Por ejemplo para protones a una energía de 3 MeV, la energía máxima del electrón secundario será de 6 keV.



En el caso de muestras aislantes, los efectos de carga pueden producir voltajes de varias decenas de kilovoltios, como consecuencia, los electrones secundarios son acelerados y la radiación de fondo se extiende a más energía.

*Radiación de frenado producida por la partícula incidente:*

Este es un tipo de radiación continua que se produce en el proceso de frenado de los protones en el material como consecuencia de la interacción con los electrones de los átomos. La sección eficaz, aumenta con el número atómico ya que la probabilidad de interaccionar es mayor, decrece con la energía de la partícula y es inversamente proporcional al cuadrado de la masa del ion<sup>16</sup>:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \frac{M_p Z_p^2 Z_m^2}{E_p E_x} \left[ \left( \frac{Z}{M} \right)_p - \left( \frac{Z}{M} \right)_m \right]^2 \quad 1.5$$

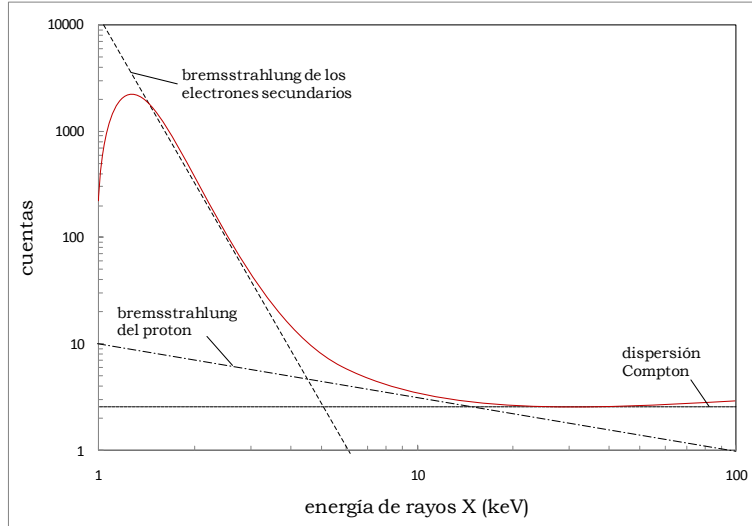
donde  $Z_p$ ,  $M_p$  y  $E_p$  son, el número atómico, la masa atómica y la energía del proyectil,  $Z_m$  y  $M_m$  se refieren a la matriz y  $E_x$  la energía del rayo X. De esta forma, si  $Z/M$  es el mismo tanto para el proyectil como para la matriz, en teoría la radiación de frenado desaparece. Así por ejemplo, para muestras con elementos de número atómico bajo, la relación  $Z/M$  es aproximadamente 0.5, por lo tanto para proyectiles con relación  $Z/M$  de 0.5 como  $^4\text{He}_2$ ,  $^{16}\text{O}_8$  o  $^2\text{D}_1$ , este tipo de radiación es mucho menor.

*El efecto Compton producido por rayos gamma emitidos por reacciones nucleares:*

Cuando hay una alta producción de rayos gamma, por ejemplo en muestras con matrices que contienen un alto porcentaje de Na, Al, Si y F, se produce este tipo de fondo continuo. Los rayos gamma producidos son dispersados inelásticamente por los electrones de la muestra, el dispositivo experimental y/o los detectores Si(Li), vía efecto Compton, y como consecuencia, se observa un fondo continuo plano en la región de 1 a 30 keV del espectro PIXE.

Debido a la aportación de este tipo de radiación de fondo, la energía del protón incidente se ha limitado a 3 MeV ya que a mayor energía la probabilidad de producir reacciones nucleares con la consecuente emisión de rayos gamma aumenta notablemente.

En la Figura 8 se muestra la contribución de las diferentes radiaciones al fondo de un espectro PIXE medido con protones a 3 MeV. Se pueden distinguir claramente dos zonas de fondo continuo: la de baja energía, la cual corresponde principalmente a la radiación de frenado producida por electrones secundarios. En la zona de alta energía (por encima de los 10 keV), el componente principal proviene de la dispersión Compton por los rayos gamma en el detector o en la muestra.



**Figura 8.** Contribución de los diferentes tipos de radiación de fondo para protones a 3 MeV.

La elección apropiada de la partícula incidente y de su energía contribuye a debilitar el fondo y por lo tanto a aumentar la sensibilidad en una región de energía de interés.

#### - Picos del espectro PIXE

La respuesta de un detector de Si(Li) a un rayo X monocromático se modela por la suma de una Gaussiana ( $G_i$ ) y, una cola exponencial ( $E_i$ ) y una meseta,  $M_i$  (en la parte de baja energía). Como consecuencia, en el espectro PIXE, la respuesta  $R_i$  para un canal  $i$  es:

$$R_i = G_i + E_i + M_i \quad 1.6$$

$G_i$  es el pico en forma de Gaussiana centrado en el canal  $c$ :

$$G_i = H_g e^{[-(i-c)^2/(2s^2)]} \quad 1.7$$

donde,  $H_g$  es su altura y  $s$  es su desviación estándar.

$E_i$  es la cola exponencial:

$$E_i = H_e e^{[(i-c)/B]} \quad i \leq c \quad 1.8$$

donde,  $B$  es el inverso de su pendiente y  $H_e$  su altura.

Y  $M_i$  es la meseta, la cual se extiende hasta el canal 0

$$M_i = H_m \quad i \leq c \quad 1.9$$

Los valores de estas colas son característicos de cada detector y deben medirse para realizar un mejor análisis cuantitativo. De hecho, las colas a baja energía de los picos de rayos X de los elementos mayoritarios, pueden solapar con los picos de los elementos presentes en bajas concentraciones o a nivel traza, afectando así el límite de detección.

En la práctica, en el espectro PIXE cada canal se relaciona con la energía  $E$  del rayo X correspondiente por medio de tres parámetros característicos de la electrónica de detección,  $a_1$ ,  $a_2$  y  $a_3$ :

$$i = a_1 + a_2 E + a_3 E^2 \quad 1.10$$

Por su parte, la desviación estándar de las Gaussianas se relaciona con la energía por otros dos parámetros,  $a_4$  y  $a_5$ :

$$s = \sqrt{a_4 + a_5 E} \quad 1.11$$

Y la anchura a mitad de altura del pico (FWHM, del inglés, Full Width at Half Maximum) es:

$$\text{FWHM} = 2.35 \cdot s \quad 1.12$$

Finalmente, el espectro global de la muestra se obtiene de:

$$N_i = \sum_{\text{elementos}} A_z \cdot \left[ \sum_{\text{líneas K, L o M}} b_z \cdot R_i \right] + \text{Fondo continuo} \quad 1.13$$

1. Para cada elemento  $Z$ , las líneas K, L o M, teniendo en cuenta la intensidad relativa  $b_z$  en cada serie,
2. Para todos los elementos, la suma precedente, teniendo en cuenta la altura  $A_z$  de cada elemento.

Además de los picos de los elementos presentes en la muestra, de acuerdo a las condiciones de análisis, es posible encontrar:

*Picos suma:*

Se llama así al resultado de la adición de dos picos que se registran en un intervalo de tiempo tan pequeño que para el sistema solapan. Esta situación se observa cuando hay un número de cuentas por segundo elevado. Como consecuencia, se obtiene un solo pico posicionado en la energía que corresponde a la suma de los dos pulsos. El número de cuentas en un pico suma  $N_{ps}$ , se determina por la expresión:

$$N_{ps} = \frac{2 (N_1 \cdot N_2 \cdot \tau)}{t} \quad 1.14$$

donde  $N_1$  y  $N_2$  son el número de cuentas de cada pico,  $t$  es el tiempo de adquisición del espectro y  $\tau$  es el tiempo de resolución (tiempo mínimo en el cual el sistema separa dos rayos X), su valor normalmente es de 500 ns.

La ecuación 1.14 evidencia la proporcionalidad entre  $N_{ps}$  y el número de cuentas por segundo ( $N_i/t$ ), por lo tanto, para minimizar su valor, se recomienda adquirir un espectro con baja tasa de recuento (menos de algunas miles de cuentas por segundo). En la Figura 3 se muestran los picos suma resultantes de la irradiación con protones a 3 MeV de una muestra de cobre.

*Picos escape:*

Cuando un rayo X de energía ( $E$ ) llega al detector, puede ocurrir que interaccione con un átomo de silicio de la superficie del cristal, produciendo un rayo X de Si de 1.74 keV que escapa del sistema, como resultado, la energía depositada en el detector disminuye a un valor de energía de  $E_{esc} = E - 1.74$  keV. Por lo tanto, se perderá una cuenta en el pico del elemento, que aparecerá como una cuenta en un pico separado a la energía de  $E_{esc}$  (Figura 3).

La probabilidad de producción de picos de escape es baja, pero es importante tenerlos en cuenta en el momento de la asignación de picos a elementos ya que pueden dar lugar a confusiones en la calibración del sistema de medida. Por ejemplo el pico escape del Ca ( $3.69 - 1.74 = 1.95$  keV) está muy próximo al pico de P (2.0 keV) y el pico escape del Cu ( $8.04 - 1.74 = 6.30$  keV) con el del Fe (6.4 keV).

La amplitud de estos picos, para un detector Si(Li) es normalmente menor que el 1% del pico principal<sup>35</sup>. La proporción de cuentas en un pico escape  $N_{esc}$  con respecto a un pico con cuentas  $N$  es:

$$\frac{N_{esc}}{N} = k_1 \left[ 1 - k_2 E^{k_3} \ln \left( 1 + \frac{1}{k_2 E^{k_3}} \right) \right] \quad 1.15$$

$$k_1 = 0.0226; k_2 = 0.0141; k_3 = 2.86$$

*Picos satélite Auger:*

Además de los rayos X, es posible que el exceso de energía del átomo excitado se libere en forma de la emisión de un electrón Auger con lo cual quedarán dos vacantes. Como resultado, el rayo X emitido tendrá una energía ligeramente más bajas de lo normal, lo que en el espectro PIXE equivale a obtener una cola en la región de baja energía de cada uno de los picos principales.

Se nombran KLM, KMM, KLL, la primera letra indica la capa donde se originó la primera vacante, la segunda, la capa del electrón que llenó la vacante y la tercera, la capa donde se creó la segunda vacante.

#### 1.1.4 Factores que influyen en el espectro PIXE

El proceso físico que tiene lugar durante un experimento PIXE depende de ciertos parámetros físicos:

- *Sección eficaz de producción de rayos X*

La sección eficaz de producción de rayos X,  $\sigma^x$ , mide la probabilidad para un átomo de producir rayos X al impactar sobre él un ion incidente. Es una magnitud de superficie y se suele expresar en barns ( $10^{-24} \text{ cm}^2$ ). Dicha sección eficaz dependerá de la probabilidad de expulsión de un electrón de los niveles más internos y de la liberación del exceso de energía del átomo excitado en forma de un rayo X.

Para una muestra con un elemento de número atómico  $Z$ , la sección eficaz de producción de un rayo X dada es:

$$\sigma^x = \sigma_z \omega_z b_z \quad 1.16$$

donde  $\sigma_z$  es la sección eficaz de la creación de la vacante en la capa interna (K, L, M),  $\omega_z$  es el rendimiento de la fluorescencia, su valor es próximo a uno para los elementos pesados y cercano a cero para los elementos ligeros y  $b_z$  la fracción de la intensidad de la línea de rayos X en la serie ( $K\alpha/K\beta$ ,  $L\alpha/L\beta/L\gamma$ ). Los parámetros  $\omega_z$  y  $b_z$  son característicos del átomo involucrado y para las líneas K no dependen del proceso de ionización, mientras que  $\sigma_z$  está directamente relacionado con el tipo de ion incidente y su energía.

El rendimiento de fluorescencia se define como la probabilidad de que el exceso de energía del átomo excitado se emita en forma de radiación electromagnética (rayos X) y no como electrones Auger.

Cuando la vacante se produce en la capa L o superiores, puede moverse hacia otra subcapa superior antes de que la vacante se llene, proceso conocido como el *efecto Coster-Kronig*. Para las tres subcapas ( $L_1$ ,  $L_2$  y  $L_3$ ) de la línea L, en cada una de ellas la dependencia con la energía del ion incidente es diferente, y además, hay tres rendimientos de fluorescencia  $\omega_{Li,Z}$ , que dependen de las tres probabilidades  $f_{12}$ ,  $f_{13}$  y  $f_{23}$  de que las vacantes pueden ser transferidas de una subcapa a otra<sup>36</sup>, sin que se emita radiación, antes de la emisión de rayos X. Hay también una pequeña posibilidad ( $f'_{13}$ ) de emitir radiación cuando ocurre una transferencia con de la subcapa  $L_1$  a la  $L_3$ . Para simplificar ecuaciones, se ha definido una sección eficaz efectiva de ionización  $\sigma_{Li,Z}^{ef}$ :

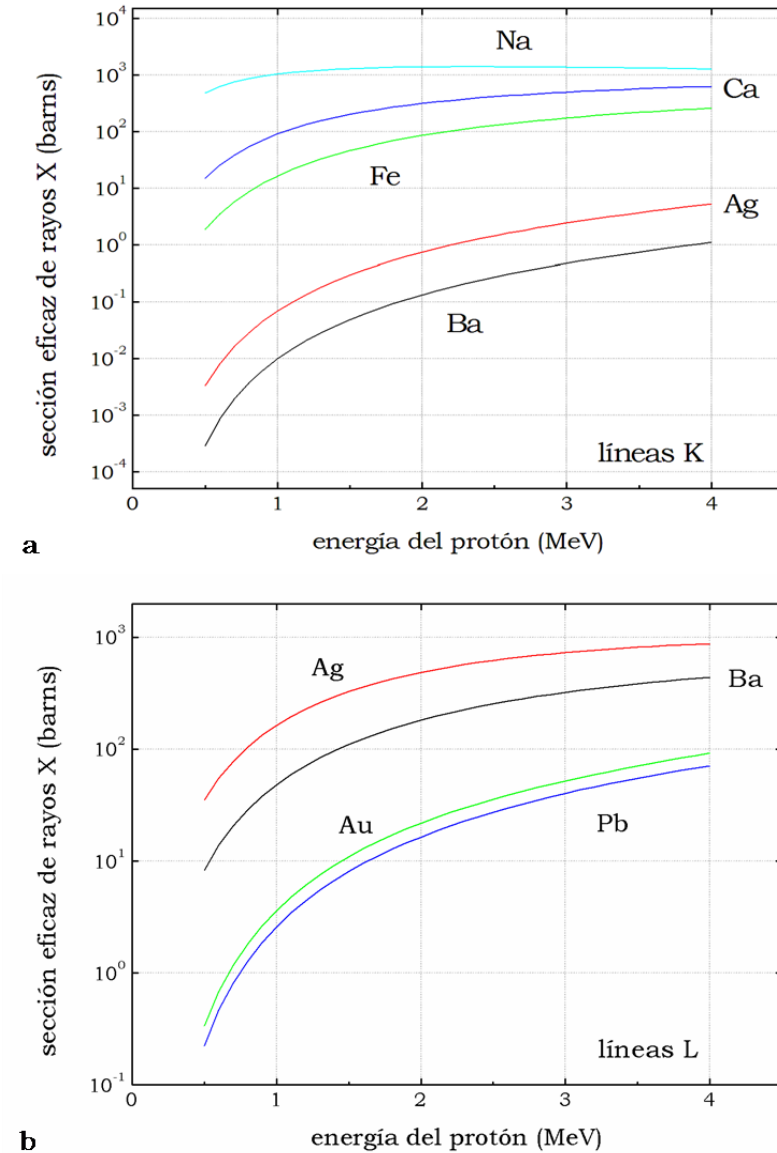
$$\sigma_{L_1,Z}^{ef} = \sigma_{L_1,Z} \quad 1.17$$

$$\sigma_{L_2,Z}^{ef} = \sigma_{L_2,Z} + f_{12} \sigma_{L_1,Z} \quad 1.18$$

$$\sigma_{L_3,Z}^{ef} = \sigma_{L_3,Z} + f_{23} \sigma_{L_2,Z} + (f_{13} + f_{12} f_{23} + f'_{13}) \sigma_{L_1,Z} \quad 1.19$$

La sección eficaz es máxima cuando la velocidad del ion incidente iguala a la velocidad del electrón en el orbital. En consecuencia, la eficiencia en la producción de rayos X depende tanto de la energía del ion que impacta sobre el material como del número atómico del elemento en la muestra<sup>14,16</sup>.

En la Figura 9 se muestra la sección eficaz de producción de rayos X de la capa K (a) y de la capa L (b), para protones, así como su dependencia con la energía del haz incidente y con el número atómico del material.



**Figura 9.** Variación de la sección eficaz de la emisión de rayos X a) de las líneas K y b) de las líneas L, en función de la energía del protón y el número atómico. Los valores de la sección eficaz de rayos X fueron obtenidos con el programa GUCSA<sup>37</sup>.

Se pueden deducir tres conclusiones:

- para un elemento dado,  $\sigma_z$  y  $\sigma_x$  aumentan con la energía del ion incidente hasta un máximo y luego se mantiene prácticamente constante (cuando el haz de iones ha alcanzado la velocidad de los electrones en el orbital del nivel correspondiente). Con protones, el valor máximo de la sección eficaz sobrepasa el rango de energía práctica (2 a 3 MeV) establecido por la radiación de fondo.

- b)  $\sigma^x$  disminuye con el aumento del número atómico. A medida que aumenta  $Z$ , la velocidad de los electrones en las orbitas es mayor, por tanto, la diferencia de velocidad entre la partícula incidente y los electrones es cada vez más grande y por consiguiente, la probabilidad de ionización disminuye.
- c) la sección eficaz de las líneas L es varios órdenes de magnitud más favorables que las líneas K, ya que, los orbitales L son más grandes y contienen un mayor número de electrones que los orbitales K (por ejemplo  $\sigma_{AgL} \sim 10^2 \sigma_{AgK}$ ). Sin embargo, no es posible utilizar las líneas L de los elementos con  $Z$  menor a 30 puesto que sus energías de rayos X son inferiores a 1 keV (valor límite inferior para los detectores de rayos X).

La teoría más completa y generalmente utilizada para conocer los valores de  $\sigma^x$  para las líneas K, excepto la de los elementos con número atómico muy bajo, es la ECPSSR<sup>38</sup>. En ella se tiene en cuenta la energía perdida durante la colisión (E), cambio en la deflexión y la velocidad de las partículas debido a la fuerza de Coulomb del núcleo (C), la perturbación del estado estacionario atómico (PSS) y la influencia de los efectos relativísticos (R) en la masa del electrón.

En general, para conocer la sección eficaz a una energía particular del ion incidente, se interpolan los datos calculados que se presentan en forma de tablas de valores para todos los elementos de la tabla periódica a energías incidentes espaciadas regularmente.

- *Fluorescencia secundaria*

Cuando la energía de los rayos X de un elemento mayoritario, es mayor que el borde de absorción de otro elemento en la muestra o en otros materiales de los alrededores, estos elementos pueden producir rayos X. Este fenómeno se conoce como fluorescencia secundaria. Por ejemplo, en el caso del latón (aleación de Cu y Zn) la línea  $K\beta$  del Zn (9.57 keV) induce la fluorescencia del Cu (borde de absorción 8.98 keV).

Este tipo de contribución puede ser calculada y se tiene en cuenta en los programas de cuantificación del espectro PIXE.

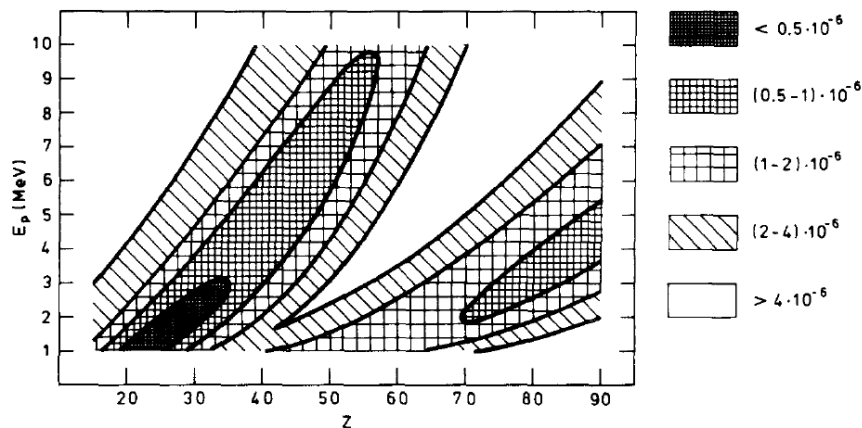


- Sensibilidad

La sensibilidad es la relación entre la radiación de fondo y la producción de rayos X. Se define como el nivel mínimo detectable o el límite de detección (LD) y viene dado por la ecuación:

$$LD = 3\sqrt{N_f} \quad 1.20$$

donde  $N_f$  es el número total de cuentas de la radiación de fondo debajo del pico. En la Figura 10 se muestra la dependencia de la sensibilidad con el número atómico y la energía del protón<sup>39</sup>.



**Figura 10.** Concentración mínima detectable en función del número atómico y de la energía del ion.

La técnica PIXE con protones en el rango de energías de 1 a 4 MeV presenta los mejores resultados para la detección de elementos traza. En estas condiciones, se esperan niveles mínimos detectables de 1 µg/g o mejores para elementos con Z en el rango de 15 a 45 usando los rayos X del nivel K, de 5 µg/g o mejores utilizando los rayos X del nivel L para elementos con Z entre 45 a 92. Sin embargo, la interferencia de picos adyacentes y el incremento del fondo por las colas a baja energía o producción de rayos gamma afectan drásticamente la sensibilidad.

La sensibilidad depende de las condiciones experimentales y de la composición química de los elementos mayoritarios. En los mejores casos, es posible tener 1 µg/g como límite de detección para los elementos con número atómico entre 20 y 30.

- *Factores experimentales: filtros*

Los filtros son materiales que se sitúan entre el detector y la muestra y que, dependiendo de su borde de absorción, atenúan la intensidad de un rango de rayos X que llega al detector. Los filtros también impiden que las partículas retrodispersadas lleguen hasta el cristal del detector<sup>40</sup>. Cuando el análisis se lleva a cabo en un haz externo, el aire que se encuentra entre el detector y la muestra también actúa como filtro.

Se utilizan cuando los picos de rayos X pertenecientes a un elemento mayoritario en una muestra tienen un número de cuentas muy elevado, con lo cual los picos se ensanchan y solapan otros picos de elementos minoritarios o presentes a nivel de traza situados a energías cercanas.

Así, la intensidad de rayos X resultante  $I$  para un material con espesor  $x$ , con un coeficiente de absorción de masa  $\mu$  y una densidad de masa  $\rho$  se relaciona como:

$$I = I_0 (e^{-\mu\rho x}) \quad 1.21$$

Se suelen utilizar láminas de ciertos materiales como grafito, plásticos de diferente espesor como mylar, polietileno o láminas delgadas de Be. Por ejemplo, los filtros de mylar de espesor de 100 – 200  $\mu\text{m}$  se usan para atenuar el fondo a energías de rayos X menores de 4 keV.

También se utilizan los llamados filtros selectivos, que son láminas metálicas de diferentes espesores. Estos materiales se emplean para atenuar selectivamente la intensidad de los rayos X del elemento mayoritario y por tanto, favorecer las intensidades relativas de los otros rayos X útiles; también se minimizan los picos suma provenientes de los elementos mayoritarios.

Para la selección de un filtro determinado, se escoge un material cuyo borde de absorción se encuentre a una energía ligeramente inferior a la energía de los rayos X del elemento que se pretende atenuar. Por ejemplo, el borde absorción de Al (K abs = 1.56 keV) reducirá fuertemente la línea  $K\alpha$  del Si a 1.74 keV; o bien, el borde de absorción del Co (K abs = 7.71 keV) favorecerá la supresión de la  $K\alpha$  del Cu a 8.04 keV. De forma similar, las líneas  $L\alpha$  de rayos X de los elementos pesados, pueden ser absorbidas parcial o

completamente por los bordes de absorción K de los elementos de peso atómico intermedio o ligeros.

Los *funny filter*, son filtros con un pequeño orificio que atenúan los rayos X de baja energía sin llegar a eliminarlos totalmente ya que el orificio permite que pase una pequeña fracción de estos rayos X al detector.

La elección del filtro adecuado para un análisis, se lleva a cabo teniendo en cuenta tanto la matriz de la muestra como los elementos de especial interés. La presencia de un filtro puede producir una fuente de fluorescencia de rayos X adicional ya que los rayos X del elemento del filtro aparecen en el espectro, por tanto, la determinación de ese mismo elemento en la muestra es imposible. Para solucionar esto, un segundo filtro es superpuesto al primero suprimiendo su fluorescencia, formando una estructura de múltiples capas<sup>41,42</sup>.

En la Tabla 2 se muestran dos de los filtros utilizados para este tipo de aplicaciones.

<i>objeto</i>	<i>filtro</i>	<i>espesor (μm)</i>	<i>elemento a atenuar</i>	<i>ref.</i>
joyería antigua en oro	Zn	7	Au	43
cerámicas bizantinas	Al	250 μm orificio: 0.3 mm	bajo Z	44

**Tabla 2.** Ejemplo de filtros utilizados en el estudio de diferentes materiales.

### 1.1.5 Cuantificación del espectro PIXE

El número de los rayos X característicos, representados en el espectro PIXE como número de cuentas  $N_Z$ , está relacionado con la concentración  $C_Z$  de un elemento en la muestra por medio de la llamada *ecuación PIXE*:

$$N_Z = \frac{N_p N_A \omega_z b_z f_z \varepsilon_z (\Omega/4\pi)}{M_z} C_Z \cdot \int_{E_0}^{E_f} \frac{\sigma_z^i(E) T_z(E)}{S(E)} dE \quad 1.22$$

donde  $E_0$  y  $E_f$  son la energía de entrada y de salida del protón,  $\Omega/4\pi$  es la fracción de ángulo sólido del detector,  $\varepsilon_z$  la eficiencia intrínseca del detector y  $f_z$  la transmisión de filtros entre la muestra y el detector.

Para obtener esta ecuación, se debe tener en cuenta cada uno de los procesos en los que se basa la técnica PIXE, es decir, la excitación del átomo con la creación de la vacante, la desexcitación del átomo al llenarse la vacante y la producción de rayos X.

- En el proceso de excitación del átomo, para un constituyente con número atómico  $Z$ , masa atómica  $M_z$ , y concentración  $C_z$ , el número de vacantes en una capa,  $dV$ , es:

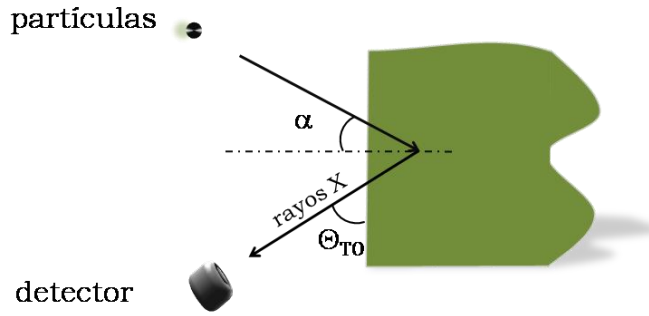
$$dV = \frac{N_p N_A C_z \sigma_z(E) dE}{M_z S(E)} \quad 1.23$$

donde  $N_p$  es el número de partículas incidentes y se puede expresar como la intensidad de la carga  $Q$  dividida por la unidad de carga  $e$  de las partículas,  $N_A$  es el número de Avogadro,  $\sigma_z(E)$  es la sección eficaz de ionización de la capa K a la energía  $E$  de la partícula, correspondiente a una profundidad  $x$ .  $S(E)$  es la fuerza de frenado en la matriz y se refiere a la pérdida de energía que experimenta el ion a través de su camino por una muestra de densidad  $\rho$ :

$$S(E) = \frac{1}{\rho} \int_{E_0}^0 \frac{dE}{dx} \quad 1.24$$

Los protones incidentes disminuyen su energía inicial  $E_0$  en la muestra hasta detenerse completamente, y como consecuencia, la sección eficaz decrece regularmente en función de penetración de la partícula en la muestra.

- En la desexcitación, el número de rayos X de una línea en particular, depende del rendimiento de fluorescencia ( $\omega_z$ ) y de la fracción de la intensidad de la línea de rayos X en la serie ( $b_z$ ).
- Tras producirse los rayos X, una fracción de los mismos se atenúa tanto por la matriz del material en su camino de salida a lo largo de la muestra, como en el recorrido hasta llegar al detector (Figura 11).



**Figura 11.** Geometría general en el análisis PIXE de una muestra gruesa.

Esta fracción se conoce como el factor de transmisión  $T_Z(E)$  y depende del ángulo con el que impactan las partículas en la muestra ( $\alpha$ ), del ángulo con el que los rayos X salen de la muestra hacia el detector ( $\Theta$ ) y de la profundidad  $x$  de la que provienen los rayos X, según la expresión:

$$T_Z(E) = \exp\left(\frac{\mu \cos \alpha}{\rho \sin \theta} \int_{E_0}^E \frac{dE}{S(E)}\right) \quad 1.25$$

donde  $(\mu/\rho)_{Z,M}$  es el coeficiente de atenuación másico de la matriz en unidades de  $\text{cm}^2/\text{g}$ , el cual se obtiene de la suma de los coeficientes de atenuación másico de cada elemento.

Integrando los tres procesos se obtiene la intensidad total de rayos X detectados  $N_Z$ . Como los rayos X producidos en profundidad son atenuados por la matriz del material,  $N_Z$  se determina dividiendo la muestra en láminas finas sucesivas y sumando su contribución a la producción global de rayos X. Para ello, se incluye una integral como factor de corrección, que contiene, la variación de la sección eficaz, la auto absorción de los rayos X y la fuerza de frenado. Además, todos los cálculos en los experimentos PIXE se basan en la hipótesis de que el material es homogéneo en profundidad (5 - 50  $\mu\text{m}$ ).

Para simplificar la ecuación PIXE, se agrupan las variables en un factor conocido como rendimiento  $Y_Z$ , de tal forma que la ecuación 1.22 se resume como:

$$N_Z = Y_Z \cdot C_Z \quad 1.26$$

donde

$$Y_Z = \frac{N_p N_A \omega_z b_z f_z \varepsilon_z (\Omega/4\pi)}{M_z} \cdot \int_{E_0}^{E_f} \frac{\sigma_z^i(E) T_Z(E)}{S(E)} dE \quad 1.27$$

En la cuantificación de un espectro PIXE, se debe diferenciar entre muestras delgadas y gruesas, ya que la absorción de los rayos X depende de la matriz de la muestra.

- *Muestras delgadas*

Generalmente son muestras de espesores de 1  $\mu\text{m}$  en matrices ligeras (la atenuación de los rayos X del sodio es menor al 10%). En este tipo de muestras, la corrección por la pérdida de energía del haz incidente o la absorción de los rayos X en la matriz es insignificante. Al no haber variación de la energía del protón, el término de transmisión,  $T_Z(E)$ , se iguala a 1, y  $\sigma_z(E)$  es igual a  $\sigma_z(E_0)$ . Reemplazando  $dE/S(E)$  por  $dx/\rho$ , la integral de la ecuación 1.22 se reduce a  $t/\cos\alpha$ , donde  $t$  es el espesor de la muestra analizada. Entonces, la ecuación PIXE se transforma en:

$$N_Z = \frac{N_p N_A \omega_z b_z f_z \varepsilon_z (\Omega/4\pi) \sigma_z^i(E)}{A_z} \cdot \frac{\rho t}{\cos \alpha} C_z \quad 1.28$$

La ecuación 1.28, se expresa en función de la densidad de área  $m_a(Z)$  (en  $\text{g}/\text{cm}^2$ ), como:

$$N_Z = \frac{N_p N_A \omega_z b_z f_z \varepsilon_z (\Omega/4\pi) \sigma_z^i(E)}{A_z} \cdot \frac{m_a(Z)}{\cos \alpha} \quad 1.29$$

- *Muestras gruesas*

En una muestra gruesa, el ion incidente se implanta dentro del material, es decir, a medida que avanza, se frena hasta detenerse completamente ( $E_f = 0$  en la ecuación PIXE).

Al aplicar la ecuación PIXE, es necesario conocer bien los parámetros  $Q$ ,  $\Omega$  y  $\varepsilon_z$ . Esto, en la práctica, es bastante complicado cuando se trabaja en haz externo, es decir, en la gran mayoría de aplicaciones en arqueometría. Con el objetivo de minimizar la influencia de la incertidumbre en la estimación de la composición elemental de una muestra gruesa, se aplican tres métodos:

### *Estándar externo*

Se basa en la comparación del espectro PIXE de la muestra a estudiar con un estándar externo.

Para que la comparación sea factible, es necesario asegurarse que las condiciones experimentales son las mismas y que la dosis ( $Q$ ) recibida en el estándar y en la muestra es la misma, o por lo menos conocer su valor. Para ello, se han desarrollado diferentes técnicas para monitorizar el haz<sup>45,46</sup>. Así, la concentración desconocida de un elemento  $Z$  ( $C_z$ ) en la muestra se relaciona con la del estándar ( $C_z^s$ ) de acuerdo a:

$$C_z = C_z^s \frac{N_z}{N_z^s} \frac{Y_z^s}{Y_z} \quad 1.30$$

En este caso los parámetros  $N_p$ ,  $\omega_z$ ,  $b_z$ ,  $f_z$ ,  $\varepsilon_z$ ,  $\Omega$  se anulan en la división de los rendimientos y sólo queda la fracción de las integrales (cuyos valores están tabulados). La gran ventaja de este método es que no se requiere conocer ningún parámetro experimental aparte de la dosis.

### *Estándar interno*

En ocasiones se conoce la concentración de un elemento de número atómico  $Z'$  ( $C_{z'}$ ) en la muestra, en este caso, las concentraciones de los otros elementos se puede deducir de manera precisa a partir de:

$$C_z = C_{z'} \frac{N_z}{N_{z'}} \frac{Y_{z'}}{Y_z} \quad 1.31$$

El número de proyectiles  $N_p$  y todos los factores geométricos desaparecen en la fracción de los rendimientos, pero, queda en la fracción  $\omega$ ,  $b$ ,  $f$ ,  $\varepsilon$  para los dos elementos  $Z$  y  $Z'$  y las integrales.  $\omega$ ,  $b$  y las variables de las integrales se conocen y están tabulados, mientras que  $f$  y  $\varepsilon$  deben determinarse experimentalmente.

Este procedimiento se utiliza normalmente en muestras que han sido analizadas previamente con otra técnica complementaria.

*Sumatorio de componentes al 100%*

En este método se exige que la suma las composiciones sea 100%, es decir,  $\sum_z C_z = 100\%$ . Entonces, para cada elemento:

$$C_z = \frac{N_z/Y_z}{\sum_z (N_{z'}/Y_{z'})} \quad 1.32$$

De esta forma se eliminan las medidas de  $Q$ ,  $\Omega$  y  $\varepsilon_z$ . Este método es sólo aplicable a muestras para las cuales todos los elementos presentes en la composición química aparecen en el espectro, por ejemplo bronce, acero u oro. En muestras cuyos componentes vienen en forma de óxidos como piedras o cerámicas se asume que la suma de sus óxidos es el 100%.

Un método utilizado para determinar los elementos mayoritarios y traza, sin conocer la dosis, consiste en, inicialmente determinar los elementos mayoritarios por el método de la suma al 100% con el espectro tomado sin ningún filtro. En segundo lugar, tratar el espectro de trazas (obtenido con el filtro adecuado) por el método de estándar interno utilizando un elemento presente en los dos espectros (dependiendo de la matriz).

- *Tratamiento de datos por programas de análisis*

Existen ciertos programas como GUPIX<sup>47</sup>, GEOPIXE<sup>48,49</sup>, DATPIXE<sup>50</sup>, PIXAN<sup>51</sup> y WitsHEX<sup>52</sup> para el análisis cuantitativo de la técnica PIXE. Estos programas se mejoran continuamente con la incorporación de los más recientes desarrollos teóricos y de la medida exacta de las diferentes variables que influyen en el espectro PIXE. La comparación de estos programas ha sido realizada por la IAEA (International Atomic Energy Agency) y en su estudio<sup>53</sup> ha concluido que la mayoría de estos programas representa razonablemente bien la deconvolución de los picos.

Entre los programas citados anteriormente, el más utilizado es el GUPIX<sup>37,47,54</sup>. Este sistema de tratamiento de datos tiene en cuenta todas las variables del espectro PIXE anteriormente expuestas<sup>55</sup>. En general se siguen cuatro pasos<sup>56,57</sup>:

1. Determinación del área de los picos de los elementos presentes en el material en el espectro experimental.



2. Creación de un espectro simulado con los parámetros físicos ( $\sigma_z$ ,  $\omega_z$ ,  $S(E)$ ,  $\mu_z$ ) y los factores instrumentales ( $\Omega$ ,  $\varepsilon_z$ ,  $Q$ ). Los primeros se encuentran publicados en la literatura<sup>58,59</sup> y los segundos se determinan de antemano por comparaciones con materiales de referencia certificados o patrones (productos comerciales que contienen la mayoría de los elementos de interés en arqueometría).
3. Comparación del espectro simulado y del experimental.
4. Iteración de los parámetros del punto 2 incluyendo la composición, hasta encontrar la convergencia entre el espectro experimental y el simulado. Se considera que cuando la diferencia ( $\chi^2$ ) es menor a la incertidumbre estadística el cálculo está terminado.

El resultado final es la composición elemental de la muestra. La exactitud de esta medida está influenciada por diferentes fuentes de error tanto a nivel experimental como en el procesado del espectro. Durante la adquisición del espectro, el contenido de cada canal tiene una fluctuación estadística y la medida de la dosis tiene un porcentaje de incertidumbre. Los datos teóricos tienen una exactitud aproximada del 5% y la valoración de la eficiencia del detector es una fuente importante de incertidumbre. En conclusión, las concentraciones medidas en una muestra gruesa tienen una exactitud del orden del 5 al 10%.

## 1.2 NRA, Nuclear reaction Analysis

La técnica de análisis que utiliza las reacciones nucleares entre el haz de partículas y la muestra, se conoce como NRA (*Nuclear Reaction Analysis*) y se suele aplicar para la identificación de elementos de baja masa atómica y sus isotopos. Esta técnica utiliza la energía de los productos de la reacción nuclear (protones, neutrones, y rayos gamma), para identificar los núcleos del blanco.

Estas reacciones se expresan utilizando la notación de la física nuclear así:

$$A(a, b)B$$

donde  $A$  es el núcleo del elemento a determinar,  $a$  la partícula incidente,  $b$  las partículas o fotones emitidos y  $B$  el núcleo residual, que es generalmente una partícula más pesada. Para los protones, por ejemplo, las reacciones son del tipo  $(p, \gamma)$ ,  $(p, p' \gamma)$ ,  $(p, n' \gamma)$  y  $(p, \alpha \gamma)$ .

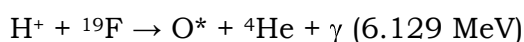
Aprovechando que algunas reacciones nucleares presentan resonancias estrechas a valores específicos de energía (Tabla 3), es posible determinar perfiles de concentración en profundidades del orden de los 10  $\mu\text{m}$ . Esta subdivisión de NRA es conocida como NRRA (*Nuclear Resonant Reaction Analysis*) y consiste en aumentar paso a paso la energía de las partículas incidentes desde la energía de resonancia. Así, inicialmente se obtendrá el valor de la concentración en la superficie de la muestra y, consecutivamente, cada vez que se incremente la energía, la resonancia ocurrirá más al interior del material, obteniendo al final un perfil de concentración en profundidad.

<b>reacción</b>	<b><math>E_r</math> (MeV)</b>	<b><math>E_\gamma</math> (MeV)</b>	<b><math>\Gamma</math> (keV)</b>	<b><math>\Delta R</math> (<math>\mu m</math>)</b>	<b><math>R</math> (<math>\mu m</math>)</b>	<b>aplicaciones</b>
$^1H(^{15}N, \alpha\gamma)^{12}C$	6.385	4.44	1.8	0.004	2-3	datación de cuarzo <sup>60</sup> y obsidiana <sup>61</sup>
$^1H(^{19}F, \alpha\gamma)^{16}O$	16.2	6-7	44	0.08		alteración del vidrio <sup>62</sup>
$^{19}F(p, \alpha\gamma)^{16}C$	0.872	6-7	4.5	0.1	1.4	datación de sílex <sup>63</sup>
$^{23}Na(p, \alpha\gamma)^{20}Ne$	1.012	1.634	<0.1	0.1	0.5	alteración del vidrio <sup>64</sup>
$^{32}S(p, p'\gamma)^{32}S$	3.094	2.23				pátina en bronce <sup>65</sup>

**Tabla 3.** Reacciones nucleares resonantes ion – gamma, usadas para la determinación de perfiles en profundidad de algunos elementos.  $E_r$  es la energía de resonancia,  $E_\gamma$  es la energía del rayo gamma emitido,  $\Gamma$  es la anchura de la resonancia,  $\Delta R$  es la resolución en profundidad de la muestra y  $R$  es la profundidad máxima en una matriz de sílice.

### 1.2.1 PIGE, Particle Induced Gamma - ray Emission

Cuando, como consecuencia de la reacción nuclear se detectan los rayos gamma ( $\gamma$ ), se hace uso de la técnica PIGE (*Particle Induced Gamma – ray Emission*)<sup>66,67</sup>. Por ejemplo, la medida del elemento flúor por PIGE, se realiza determinando la cantidad de rayos gamma emitidos a 6.129 MeV, según la siguiente reacción entre un protón incidente y un núcleo de flúor:



De la misma forma, existe un gran número de reacciones nucleares que permiten determinar elementos ligeros. En principio, es posible utilizar cualquier tipo de ion a la energía requerida para producir la emisión de rayos gamma, sin embargo, en arqueometría los iones empleados normalmente son protones.

Las ventajas de la técnica PIGE con respecto a otras técnicas de análisis son:

- Permite el análisis multielemental de elementos de bajo peso atómico, obteniendo sensibilidades de algunos  $\mu g/g$  para Li, Be, F y Na.
- Combinada con PIXE, se obtiene una composición elemental más completa.

- Debido a la alta energía de los rayos gamma, no presenta problemas de atenuación.
- No es sensible a la topografía de la superficie.

Las limitaciones de la técnica son:

- Para el análisis cuantitativo se necesita una medida precisa de la dosis.
- Apropiado sólo para algunos isotopos.
- Las muestras pueden quedar activadas tras la medida.
- En algunos casos un pico puede provenir de elementos diferentes que producen el mismo núcleo, por ejemplo, el pico a 1779 keV se origina por  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{28}\text{Si}$  y  $^{31}\text{P}$ .

### - *Principio Físico*

Cuando las partículas cargadas y aceleradas irradian la muestra, además de la excitación de los electrones de las capas internas, pueden interactuar con el núcleo del átomo y producir una reacción nuclear que dé lugar a la excitación de niveles nucleares y que produce por lo general rayos más energéticos que los rayos X, conocidos como rayos gamma. Éstos, son específicos del isótopo que los emite y por lo tanto, al seleccionar y clasificar las energías de los rayos gamma es posible cuantificar la concentración de los elementos detectados. Esta cuantificación se realiza directamente por comparación de estándares<sup>68,69</sup>.

La probabilidad de producción de los rayos gamma en PIGE es algunos órdenes de magnitud menor que la producción de rayos X en la técnica PIXE, pero este hecho se compensa parcialmente por el mayor ángulo sólido de los detectores de rayos gamma.

El número de rayos gamma producidos depende del haz de partículas incidente, de su energía y de la sección eficaz de la reacción nuclear (sección 1.2.2). En la Tabla 4 se presentan algunos ejemplos de reacciones nucleares usadas en arqueometría y en la Tabla 1 del Anexo I se muestran las reacciones nucleares con protones a 3.1 MeV.

<b>Z</b>	<b>reacción</b>	<b><math>E_{\gamma}</math> (keV)</b>	<b>cuentas/<math>\mu\text{C}\cdot\text{Sr}</math></b>	<b>aplicaciones</b>
Protones de 3.1 MeV				
Li	${}^7\text{Li} (p,p'\gamma) {}^7\text{Li}$	478	$5.6 \times 10^7$	esmeraldas antiguas <sup>70</sup>
Be	${}^9\text{Be} (p,\alpha\gamma) {}^6\text{Li}$	3562	$2.5 \times 10^6$	esmeraldas antiguas <sup>70</sup>
F	${}^{19}\text{F} (p,p'\gamma) {}^{19}\text{F}$	197	$2 \times 10^7$	huesos arqueológicos <sup>71</sup>
Na	${}^{23}\text{Na} (p,p'\gamma) {}^{23}\text{Na}$	440	$9.6 \times 10^6$	vidrios medievales <sup>72</sup>
Si	${}^{28}\text{Si} (p,p'\gamma) {}^{28}\text{Si}$	1779	$1.2 \times 10^6$	vidrios medievales <sup>73</sup>
Cu	${}^{28}\text{Cu} (p,p'\gamma) {}^{28}\text{Cu}$	152	$2.3 \times 10^6$	bronce, oro <sup>43,74</sup>
Ag	${}^{109}\text{Ag} (p,p'\gamma) {}^{109}\text{Ag}$	309	$1.1 \times 10^5$	oro <sup>43,74</sup>
Au	${}^{197}\text{Au} (p,p'\gamma) {}^{197}\text{Au}$	279	$6 \times 10^4$	oro <sup>43,74</sup>
Deuterio a 1.8 MeV				
C	${}^{12}\text{C} (d,p\gamma) {}^{13}\text{C}$	3089	$1.5 \times 10^7$	aleaciones de cobre <sup>75</sup>
N	${}^{14}\text{N} (d,p\gamma) {}^{15}\text{N}$	7301	$1.2 \times 10^7$	aleaciones de cobre <sup>76</sup>
O	${}^{16}\text{O} (d,p\gamma) {}^{17}\text{O}$	871	$1.1 \times 10^7$	aleaciones de cobre <sup>76</sup>

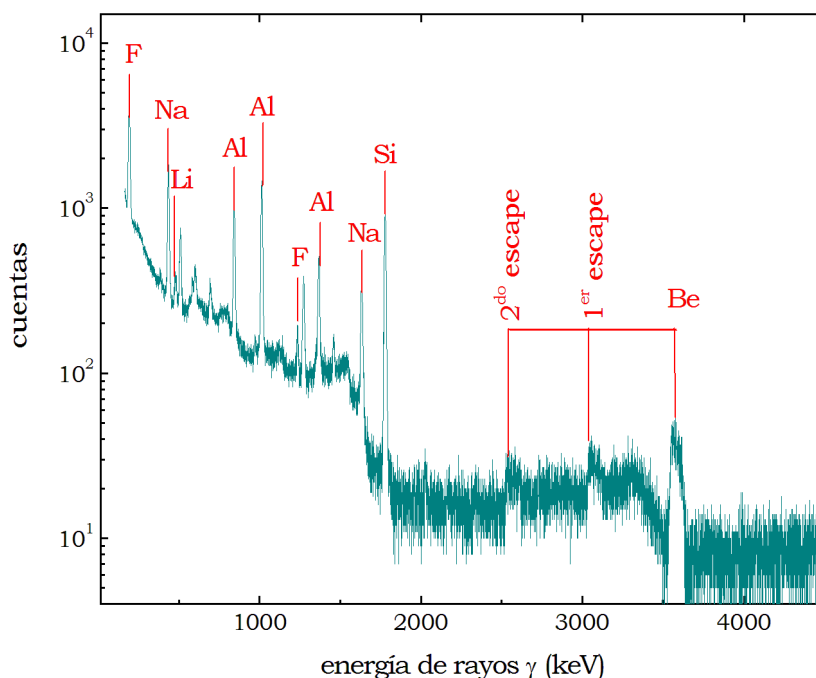
**Tabla 4.** Reacciones nucleares usadas en PIGE para el análisis con haces de protones y deuterio\* en distintos tipos de muestras<sup>66</sup>.

- *El espectro PIGE*

Un espectro PIGE, al igual que un espectro PIXE está formado por un fondo al que se superponen una serie de picos, distribuidos en un rango de energías. En la Figura 12 se muestra un espectro PIGE de una esmeralda obtenido con un haz de protones a 3 MeV.

Entre las posibles fuentes de picos adicionales de rayos gamma, presentes como radiación de fondo, se encuentran, además del efecto Compton, la radioactividad natural alrededor del material, reacciones con rejillas colimadoras y otros equipos de la línea del haz que puedan ser irradiados por el haz en su camino de salida, reacciones causadas por los neutrones producidos durante la irradiación de la muestra y de los materiales de las rejillas y reacciones producidas por los iones dispersados.

\* Isótopo estable del hidrogeno,  ${}^2\text{H}$ .



**Figura 12.** Espectro PIGE de una esmeralda ( $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ) obtenido con un haz de protones a 3 MeV.

- *Sección eficaz de rayos gamma*

La sección eficaz de producción de rayos gamma depende de cada isótopo presente en la muestra. No obstante, para que una reacción nuclear se produzca, las partículas incidentes deben llegar hasta el núcleo, para lo cual deben vencer el campo electrostático repulsivo del núcleo (barrera de Coulomb), que aumenta con  $Z$ . Como consecuencia, la sección eficaz de la producción de rayos gamma disminuye para los elementos pesados, razón por la cual esta técnica se utiliza usualmente en la detección de elementos ligeros.

Utilizando protones a energías de alrededor de 3 MeV, la producción de rayos gamma para elementos como el oxígeno, carbono o nitrógeno es muy baja. Por ello, para estos elementos se usan haces de deuterio<sup>77</sup>, ya que con este ion la emisión de rayos gamma es más eficiente. Sin embargo, después de la irradiación con deuterio, las muestras pueden quedar activadas.

Aunque los rayos gamma no pierden energía en su recorrido de salida del material, el análisis en profundidad se ve limitado por la fuerte dependencia de la sección eficaz de la reacción nuclear con la energía de la partícula incidente, la cual pierde energía a medida que entra en el material.

- Cuantificación del espectro PIGE

El número de rayos gamma ( $N_\gamma$ ) detectados en una línea gamma, está dada por una expresión similar a la dada para PIXE (ecuación 1.22):

$$N_\gamma = \frac{N_p N_A \varepsilon_\gamma (\Omega/4\pi)}{M_Z} C_Z \int_{E_0}^0 \frac{\sigma_Z^\gamma(E)}{S(E)} dE \quad 1.33$$

donde  $\varepsilon_\gamma$  es la eficiencia del detector para la línea gamma,  $\sigma_Z^\gamma(E)$  es la sección eficaz de producción de rayos gamma a la energía  $E$  y el resto de parámetros son los mismos que para la ecuación 1.22. Nótese la desaparición del factor de transmisión  $T_Z$  debido a que los rayos gamma no se absorben en la muestra.

De la misma forma que en PIXE, se define el factor de rendimiento teórico  $Y$  para los rayos gamma, como:

$$Y_Z \text{ gamma} = \frac{N_p N_A \varepsilon_\gamma (\Omega/4\pi)}{M_Z} \int_{E_0}^0 \frac{\sigma_Z^\gamma(E)}{S(E)} dE \quad 1.34$$

Para determinar la concentración se utiliza el método de estándar externo explicado en la sección 1.1.5:

$$C_Z = C_Z^s \frac{N_\gamma}{N_\gamma^s} \frac{Y_Z^s \text{ gamma}}{Y_Z \text{ gamma}} \quad 1.35$$

Aunque las secciones eficaces para los rayos gamma no se conocen en todos los casos, se ha demostrado<sup>78</sup> que la ecuación 1.35 se puede aproximar con bastante precisión a:

$$C_Z = C_Z^s \frac{N_\gamma}{N_\gamma^s} \frac{S_Z(E_0)}{S_Z^s(E_0)} \quad 1.36$$

Si se escoge un estándar con matriz similar a la de la muestra y se aplica la misma dosis, la ecuación 1.36 se simplifica aún más:

$$C_Z = C_Z^s \frac{N_\gamma}{N_\gamma^s} \quad 1.37$$

## 1.3 RBS, Rutherford Backscattering Spectroscopy

La espectroscopía de retrodispersión de Rutherford (RBS) es una técnica que proporciona información de la composición y distribución en profundidad de los elementos en la muestra. Esto se consigue por medio de la detección en función de su energía, de los iones dispersados elásticamente por los átomos del blanco bajo un determinado ángulo de dispersión mayor de  $90^\circ$ . En la colisión, la energía que el ion incidente transmite al átomo del blanco, depende de la masa de éste; a mayor masa del blanco, menor es la energía transmitida. Este hecho permite diferenciar las masas atómicas que componen el blanco. El ion incidente, además de la energía cedida en el proceso de colisión, pierde energía tanto en el camino de entrada como en el de salida, después de la colisión. Esta pérdida de energía permite averiguar a qué profundidad dentro del material se ha producido la colisión<sup>8</sup>.

La técnica de RBS se ha orientado principalmente a estudios relacionados con la ciencia de materiales, en el estudio de multicapas y semiconductores dopados. Para fines arqueométricos, resulta muy útil como técnica complementaria a PIXE y PIGE ya que permite, verificar la homogeneidad en profundidad de un material<sup>79</sup>, determinar la distribución de los elementos en profundidad, estudiar muestras formadas por capas de materiales (como es el caso de metales dorados<sup>80</sup>) y puede proporcionar información adicional (dependiendo de la matriz) de los elementos ligeros como C, N y O que no son accesibles mediante PIXE ni PIGE.

Las ventajas de la técnica son:

- El tiempo de análisis es de sólo algunos minutos.
- Permite análisis cuantitativos sin utilizar estándares ya que la sección eficaz y el poder de frenado son bien conocidos.
- Excelente sensibilidad (aproximadamente de 0.01% en peso) para elementos pesados en un sustrato ligero, debido al mayor tamaño de los núcleos de los elementos pesados.
- Análisis multielemental.

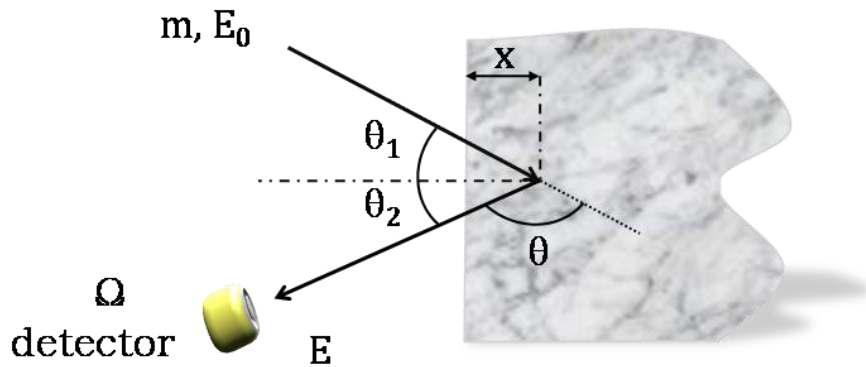


Las limitaciones de la técnica son:

- Debido al poder de frenado de los iones en la muestra, esta técnica sólo permite un análisis superficial (alrededor de 3  $\mu\text{m}$ )
- Sensibilidad muy pobre (10% en peso) para elementos ligeros en una matriz pesada.
- Mala resolución entre átomos de masas próximas

### 1.3.1 Principio Físico

Cuando una partícula incidente de masa ( $m$ ) y energía  $E_0$ , colisiona elásticamente a un ángulo  $\theta_1$  con un átomo de masa ( $M$ ) de la muestra, la partícula transfiere una cantidad de energía específica al átomo con el que colisiona y es retrodispersada a un ángulo  $\theta_2$  (Figura 13).



**Figura 13.** Geometría del experimento por RBS

Al ser una colisión elástica de dos cuerpos, se considera que la masa de la partícula y la del elemento forman un sistema aislado y que interactúan únicamente por fuerzas de Coulomb (conservación de la energía), y que las fuerzas externas se consideran insignificantes (conservación de momento). Como las condiciones iniciales ( $m$ ,  $E_0$  y  $\theta_1$ ), la energía ( $E$ ) con la que la partícula llega al detector después de la colisión y el ángulo de dispersión,  $\theta$ , (que será determinado por la posición del detector y típicamente es entre  $150^\circ$  y  $170^\circ$  con respecto a la dirección del haz) se conocen, entonces la masa  $M$  del átomo de la muestra se obtiene por la expresión:

$$K = \frac{E}{E_0} = \left\{ \frac{[(M^2 - m^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + m \cdot \cos \theta]}{m + M} \right\}^2 \quad 1.38$$

$K$  se conoce como el factor cinemático. Relaciona la energía inicial y final de las partículas, es adimensional y posee valores entre 0 y 1. Para los elementos pesados, sus valores son muy cercanos y por lo tanto se dificulta la distinción entre elementos con masa cercana.  $m$  es siempre menor que  $M$  y cuando  $m$  es muy ligero en comparación con  $M$ , la energía  $E$  es cercana a  $E_0$ , por lo tanto los elementos más pesados de la muestra, aparecen a mayor energía en el espectro.

La energía de las partículas dispersadas en superficie es  $E = K \cdot E_0$ . A medida que las partículas penetran en la muestra pierden parte de su energía como consecuencia de las colisiones inelásticas al recorrer el interior del material (fuerza de frenado,  $dE/dx$ ), y al dispersarse pierden energía en toda su trayectoria hasta alcanzar el detector. La energía  $E$  con la que la partícula llega al detector es menor que la energía  $E_0$  y está influida no sólo por la masa  $M$  del átomo con el que colisiona y por el ángulo de dispersión ( $\theta$ ), sino también por la profundidad  $x$ . La diferencia de energía entre una partícula dispersada en la superficie y otra dispersada a una profundidad  $x$ , medida perpendicularmente a la superficie de la muestra, viene dada por:

$$\Delta E = \left[ K \left( \frac{dE}{dx} \right)_{\text{entrada}} \frac{1}{\cos \theta_1} + \left( \frac{dE}{dx} \right)_{\text{salida}} \frac{1}{\cos \theta_2} \right] \cdot x \quad 1.39$$

El poder de frenado depende de la matriz y establece la relación entre los intervalos de energía y profundidad en el material para cada elemento.

Idealmente, la probabilidad de que se produzca una dispersión elástica, es proporcional al cuadrado del número atómico del átomo en muestra ( $Z$ ) y depende de  $\theta$  y  $E_0$ , según la ley de Rutherford (dispersión de Coulomb), la cual se expresa como:

$$\sigma = \left( \frac{Z \cdot Z_p e^2}{16\pi\epsilon_0 E_0} \right)^2 \cdot \frac{4 [(M^2 - m^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M \cos \theta]^2}{M \sin^4 \theta (M^2 - m^2 \sin^2 \theta)^{1/2}} \quad 1.40$$

De esta forma, la sección eficaz de dispersión establece una relación entre la intensidad de la señal detectada y la concentración de los núcleos dispersores.

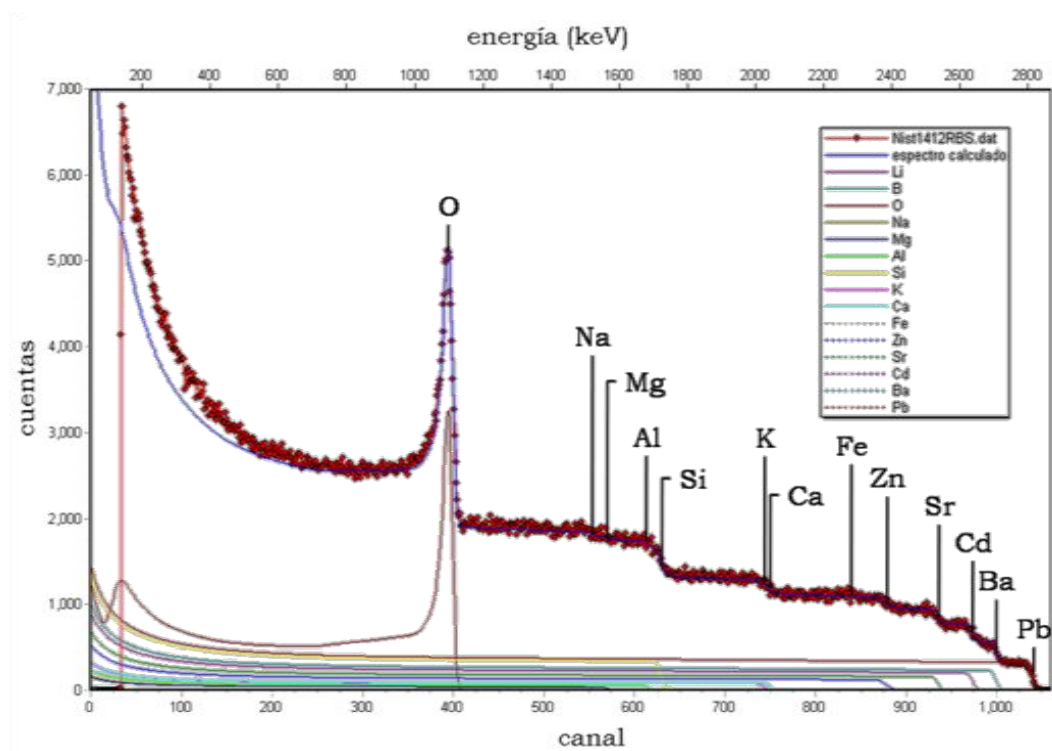
La técnica es apropiada para el análisis de elementos pesados e intermedios en una matriz de ligeros, ya que se espera una proporcionalidad con  $Z^2$  para valores altos de  $Z$ , pero existen discrepancias cuando se trata de elementos ligeros. En este último caso, las dispersiones son inelásticas, y por tanto, la sección eficaz, no obedece la ley de Rutherford y se les conoce como dispersiones non-Rutherford.

En la dispersión non-Rutherford, las partículas retrodispersadas pueden mostrar fuertes resonancias a ciertos valores de energía y como resultado se observan rendimientos de un orden de magnitud mayor que las dispersiones Rutherford. Este incremento puede utilizarse para medir el contenido de elementos ligeros en una matriz que contiene elementos pesados. La aplicación más común es la determinación del contenido de oxígeno por medio de la resonancia a 3.035 MeV con las partículas alfa ( $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$ ).

### **1.3.2 El espectro RBS**

En los espectros RBS, el número de iones retrodispersados (cuentas) se representa frente al número de canal del detector, el cual tiene una dependencia lineal con la energía  $E$ . En la Figura 14 se encuentra representado un espectro típico RBS de un vidrio de referencia NIST<sup>81</sup> obtenido con un haz de partículas alfa a 3.045 MeV.

Cada borde o escalón representa cada elemento de la muestra ordenado por el número atómico, así, el escalón de mayor energía corresponde al elemento de mayor número atómico y la altura del escalón será proporcional a la concentración atómica del elemento correspondiente. La señal de mayor energía dentro de un escalón representa los iones dispersados por los átomos de la superficie mientras que la señal a energías menores en el mismo escalón corresponde a iones dispersados por las mismas especies atómicas pero a profundidades mayores.



**Figura 14.** En círculos rojos, espectro RBS de un vidrio de referencia NIST 1412 obtenido con un haz de partículas alfa a 3.045 MeV. Las líneas continuas son el resultado de la simulación del espectro experimental, mediante el programa SIMNRA<sup>82</sup>. La línea azul es el *espectro calculado*.

### 1.3.3 Cuantificación del espectro RBS

Existen programas de tratamiento de datos (SIMNRA<sup>82</sup>, RBX<sup>83</sup>, RUMP<sup>84</sup>) que permiten obtener información a partir de un espectro de RBS. Estos programas generan un “espectro calculado” a partir de las condiciones experimentales utilizadas, de la información sobre la composición química y el grosor de la muestra analizada. En general se siguen los siguientes pasos:

1) Inicialmente se crea el llamado *espectro calculado*, el cual resulta de la simulación de las condiciones experimentales (tipo de ion incidente, energía, geometría del experimento, etc) y de la descripción de la muestra (composición aproximada y el grosor de su o sus capas).

2) La superposición del espectro calculado y el experimental permiten evidenciar los ajustes necesarios, dependiendo del tipo de muestra, para que converjan ambos espectros. Normalmente, basta con variar la

concentración, sin embargo, en el caso en el que la muestra requiera un estudio por capas, se añaden capas con un espesor y una concentración apropiada hasta que el espectro calculado tenga la misma silueta que el experimental.

De esta forma, se obtiene información cuantitativa de la composición atómica elemental de las muestras y de su distribución en profundidad.

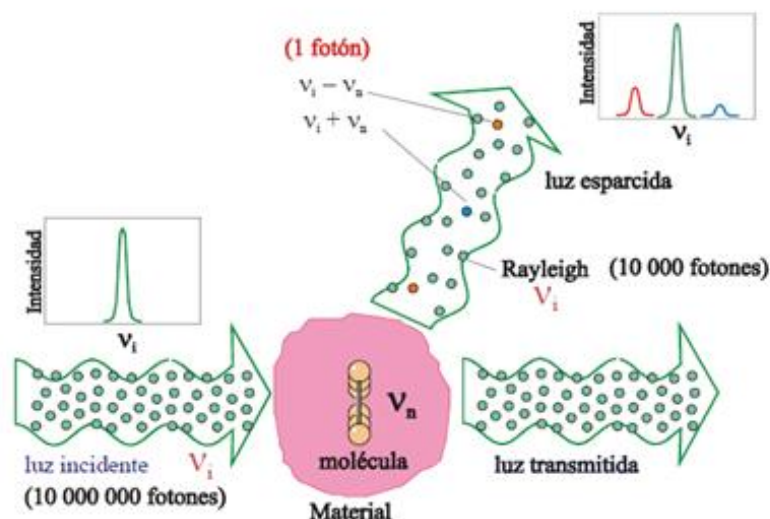
## 2. Otras técnicas utilizadas

### 2.1 Microscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico, permitiendo así su identificación. En esta técnica, el análisis se realiza directamente sobre el material (ya sea líquido, sólido o gaseoso), no se requiere ningún tipo de preparación especial y no produce ninguna alteración superficial, por lo tanto, es no destructiva, lo cual la hace útil en una gran variedad de aplicaciones<sup>85</sup>.

La espectroscopía Raman analiza las modificaciones de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático (láser). Como resultado de la interacción del láser con las vibraciones entre los átomos de la muestra, la mayor parte de la luz dispersada tiene la misma frecuencia que la luz incidente (dispersión elástica o Rayleigh), pero una pequeña porción de la luz se dispersa inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia (efecto Raman), las cuales dependen de la estructura del material (Figura 15).

Como resultado, el espectro Raman representa un conjunto de bandas cuya posición y en menor grado, sus intensidades relativas, son características de cada compuesto. Es una verdadera huella digital, específica para cada compuesto y que permite su identificación.



**Figura 15.** Representación esquemática del efecto Raman.

## 2.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, del inglés X ray Photoelectron Spectroscopy) permite la determinación de la composición química de un material en superficie, ya que la información que se obtiene proviene de las primeras capas atómicas del material ( $5 - 20 \text{ \AA}$ )<sup>86</sup>. Además de proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes (excepto H y He) en concentraciones mayores al 0.1%, se pueden obtener los estados de oxidación y entornos de coordinación de los elementos presentes en las superficies. Aunque es la técnica de caracterización superficial más ampliamente utilizada hoy en día, el hecho de que requiera condiciones de ultra alto vacío limita su campo de aplicaciones.

En la técnica XPS se irradia la muestra con rayos X. Cuando un fotón de energía  $h\nu$  interacciona con un electrón en un nivel con una energía de ligadura  $E_b$ , la energía del fotón se transfiere al electrón. Como resultado se emite un fotoelectrón con energía cinética:

$$E_c = h\nu - E_b - e\phi \quad 1.41$$

donde  $\phi$  es la función de trabajo del espectrómetro, que es pequeña y constante.  $E_c$  se mide con el espectrómetro y  $h\nu$  debe ser mayor que  $E_b$  para que ocurra el proceso.

Un espectro típico de XPS relaciona en eje Y el número de electrones emitidos versus la energía de enlace de los electrones en el eje X. Esta energía es característica para cada elemento con un 0.1% atómico de sensibilidad.

## 2.2 Difracción de rayos X (DRX)

La DRX se produce cuando un haz de rayos X, a una longitud de onda determinada (del orden de los angstroms), interacciona con la materia y se desvía de su dirección original<sup>87</sup>. Es básicamente un proceso de interferencias constructivas de ondas electromagnéticas que se produce en unas direcciones concretas en el espacio. Esta técnica se utiliza frecuentemente para la caracterización de materiales ya que cada sólido cristalino posee una estructura atómica con un único patrón de difracción.

Cuando un haz de rayos X incide sobre un cristal, entre las ondas dispersadas por cada uno de los átomos que conforman el cristal, se producen fenómenos de interferencia que, normalmente, en la mayor parte de las direcciones, serán de tipo destructivo, cancelándose la resultante en mayor o menor proporción. Sin embargo, en determinadas direcciones, y debido a la ordenación periódica de los átomos, puede ocurrir que las ondas dispersadas estén en fase y se refuercen mutuamente. Este fenómeno de refuerzo recibe el nombre de *difracción* y las condiciones necesarias para que se produzca vienen determinadas por la *ley de Bragg*.

En una sustancia cristalina se pueden considerar distintas familias de planos paralelos y equidistantes entre sí. Si sobre dos planos reticulares 1 y 2 de un cristal con una distancia  $d$  entre ambos, incide un haz de rayos X monocromático, con longitud de onda  $\lambda$ , en una dirección que forma un



ángulo  $\theta$  con la superficie de los planos, sólo se producirá refuerzo cuando las magnitudes  $\theta$ ,  $\lambda$  y  $d$  satisfagan la relación de la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad 1.42$$

La dirección con la que sale el haz difractado forma también un ángulo  $\theta$  con la superficie de la familia de planos que difractan, es decir, un ángulo  $2\theta$  con la dirección de incidencia del haz de rayos X.

Como en un cristal hay distintas familias de planos, con distintos espaciados, existirán también distintas direcciones de difracción. El conjunto de espaciados de un cristal es característico para cada especie cristalina.

## 2.3 Difracción de neutrones (ND)

La difracción de neutrones (ND, del inglés neutron diffraction) tiene mucho en común con la difracción de rayos X y al mismo tiempo es complementaria a ésta<sup>88</sup>. En este caso, el tipo de fuente de partículas empleadas son los neutrones, los cuales, a velocidades de 1000 m/s tienen longitudes de onda comparables a las distancias interatómicas de los sólidos y los líquidos. Se utiliza para el análisis de fases minerales y metálicas, estructuras cristalinas, orientación de átomos y de granos.

Los neutrones son partículas fundamentales con masa ( $1,67 \times 10^{-27}$  kg), no poseen carga y se encuentran en todos los núcleos atómicos a excepción del hidrógeno. Muestran un comportamiento dual onda-partícula y de acuerdo a la ley de De Broglie, su longitud de onda,  $\lambda$ , está relacionada con su energía,  $E$ , y velocidad,  $v$ , por:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \quad 1.43$$

donde  $h$  denota la constante de Planck y  $m$  la masa del neutrón.

Debido a la ausencia de carga, los neutrones interaccionan en primer lugar con los núcleos atómicos y prácticamente no son vistos por los electrones (dejando aparte la interacción magnética y el uso de neutrones como una

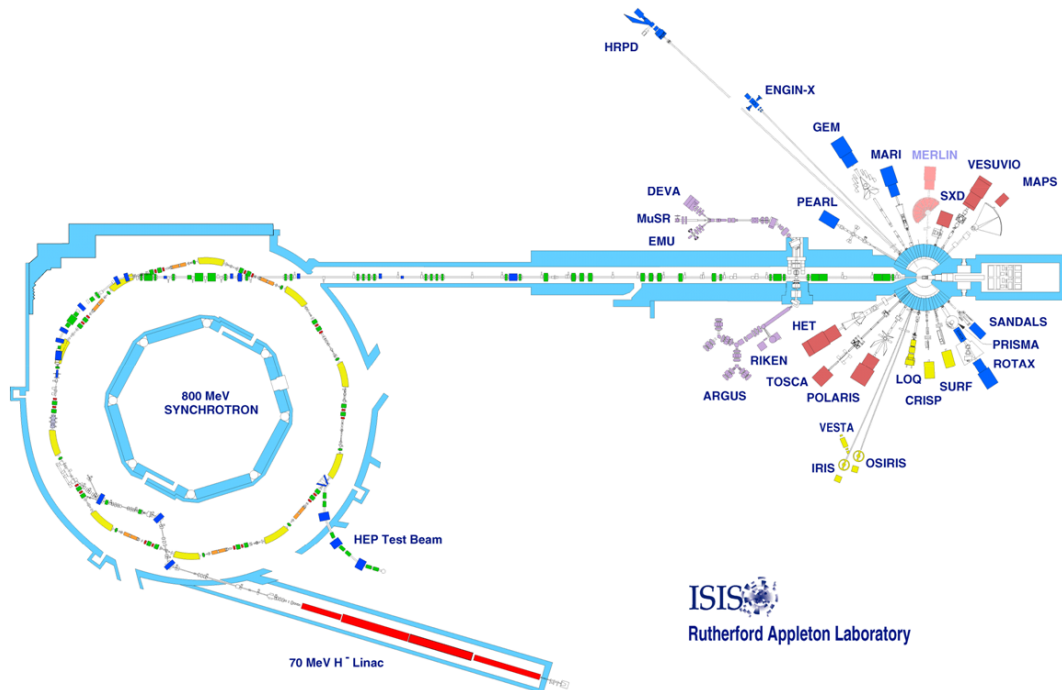
sonda magnética), presentando una sección eficaz débil a nivel atómico. Como consecuencia, la penetración de estas partículas puede alcanzar fácilmente varios centímetros en casi todos los materiales, incluso en metales. Esta propiedad los hace ideales para el análisis no destructivo y no invasivo de artefactos gruesos y macizos, en contraste con los rayos X, cuya penetración es del orden de las decenas de micrómetros o con los electrones que sólo interactúan con las primeras capas atómicas.

Para el caso de los neutrones, el mecanismo de interacción con los átomos es completamente diferente. Cuando los neutrones se dirigen hacia un material, la mayoría de ellos lo atraviesan sin ninguna interacción pero algunos interaccionan con los núcleos de los átomos, por tres diferentes tipos de dispersión: elástica, magnética e inelástica. Entre ellas, la dispersión elástica gobierna la técnica de difracción de neutrones, la cual se rige, al igual que la DRX por la Ley de Bragg (ecuación 1.42). Utilizando detectores especiales, se detectan el número de neutrones dispersados, su energía y los ángulos a los cuales fueron dispersados.

El neutrón es estable cuando se encuentra como constituyente nuclear del átomo. Por su parte, un neutrón libre es una partícula radioactiva que decae después de un tiempo de vida medio de 15 minutos, en un protón, un electrón y un anti-neutrino. La vida de un neutrón es suficiente para utilizarlos como sondas de diagnóstico en las ciencias fundamentales y de materiales<sup>89</sup>.

### **2.3.1 ND en ISIS**

Probablemente el factor que limita la utilización de neutrones es el hecho de que para su producción es necesario el uso de reactores nucleares. Actualmente los neutrones se generan por fuentes de espalación de neutrones basadas en aceleradores de partículas de alta energía, como por ejemplo la instalación ISIS en el Rutherford Appleton Laboratory (RAL) en Inglaterra (Figura 16).



**Figura 16.** Diseño de la fuente de neutrones y de las estaciones experimentales en ISIS<sup>90</sup>.

En el proceso de espalación, un protón con alta energía golpea el núcleo de un átomo de un metal pesado como plomo o tantalio. El núcleo excitado del blanco, “calentado” por el protón que llega, libera energía “evaporando” alrededor de 10 a 15 neutrones, dependiendo del material del blanco.

La fuente de espalación de neutrones en la instalación ISIS del RAL está ubicada en Oxfordshire. ISIS está considerada como una gran instalación. Utiliza un acelerador de partículas para obtener los protones hasta la velocidad adecuada, posee una enorme sala experimental, la cual es necesaria para alojar los bloques masivos de protección y las estaciones experimentales (Figura 16), y es la fuente de espalación más intensa del mundo.

En ISIS, un “paquete” de protones se acelera en un sincrotrón hasta obtener alta energía y luego se dirige hacia el blanco del metal pesado, en este caso tungsteno/tantalio. Como resultado de esta colisión, se produce un pulso intenso de neutrones con alta energía, que son luego frenados por moderadores de velocidad. La aceleración y la colisión de los protones se realizan cíclicamente, trabajando con una tasa de repetición de pulsos de 50 Hz, originando así pulsos intensos de neutrones cada 0.02 segundos.

Este tipo de producción por pulsos de neutrones es adecuado para aplicar la técnica de difracción de neutrones por tiempo de vuelo (TOF, del inglés Time Of Flight).

### **2.3.2 ND-TOF**

La técnica de difracción de neutrones por tiempo de vuelo consiste simplemente en la determinación de la energía o la velocidad  $v$  de los neutrones mediante la medida del tiempo de vuelo  $t$ . Los tiempos de vuelo se pueden medir ya que se conoce exactamente cuando los neutrones comienzan su vuelo a través del instrumento y la distancia  $L$  desde el moderador de velocidad hasta el detector, pasando por la muestra. Asumiendo una dispersión elástica (la energía inicial y final del neutrón es la misma):

$$v = \frac{L}{t} \quad 1.44$$

Combinando las ecuaciones 1.43 y 1.44 con la ley de Bragg (ecuación 1.42), se obtiene una relación directa entre  $t$  y  $d$  en la muestra:

$$t = 505.56 \times L \sin \theta \times d \quad 1.45$$

donde  $t$  se mide en microsegundos,  $L$  en metros y  $d$  en angstroms. Ésta es la ecuación fundamental de ND-TOF.

Como resultado se obtienen modelos que relacionan la intensidad versus el espaciado cristalográfico  $d$ . Los picos de difracción en esos modelos identifican el espaciado de red de cada una de las fases cristalinas presentes.

### **2.3.3 El método Rietveld**

En un difractograma, el estudio de la posición e intensidad de las señales de difracción proporciona información sobre el sistema cristalino, los parámetros de red e incluso las posiciones atómicas de la unidad de celda.

Para ello, en 1969 el Dr H. Rietveld<sup>91</sup> desarrolló un método para el estudio de la estructura cristalina a partir de los datos de difracción<sup>†</sup>.

El método Rietveld<sup>92</sup> es un procedimiento de análisis que trata los problemas asociados con el solapamiento de los picos en un difractograma, por medio de la construcción de un modelo teórico que incluye ciertos parámetros instrumentales (que describen la forma óptica y configuración del difractómetro) y estructurales (que describe el tamaño y simetría de la unidad de celda, las posiciones atómicas y los factores de desplazamiento atómico). De esta forma, se modela un perfil de difracción que se ajusta por métodos de mínimos cuadrados contra los datos observados experimentalmente hasta que se obtiene el mejor ajuste.

La estimación cuantitativa del ajuste por mínimos cuadrados (denominada residuo,  $S_y$ ) entre el difractograma observado y calculado, se obtiene con la siguiente fórmula:

$$S_y = \sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2 \quad 1.46$$

donde  $y_{oi}$  y  $y_{ci}$  representan la intensidad del punto  $i$  en el diagrama observado experimentalmente y calculado respectivamente y  $w_i$  es el peso asignado a cada punto. Aunque el valor ideal para  $S_y$  es 0, se debe tener en cuenta que su valor depende de las estimaciones reales de los parámetros instrumentales y estructurales y por lo tanto, se aplica una rutina de minimización o ajuste, la cual consiste en encontrar los valores óptimos de todos los parámetros de manera que  $S_y$  posea el menor valor posible, a través de varios ciclos de mínimos cuadrados.

### **2.3.4 La ND-TOF en arqueometría**

La ventaja de utilizar la ND-TOF para el análisis de objetos arqueológicos radica en que es una técnica no destructiva, que permite el estudio de piezas sin ningún tratamiento previo y que, debido a la capacidad de los neutrones de penetrar en la materia, se obtiene más información del interior de la pieza que de la superficie.

---

<sup>†</sup> El método Rietveld se creó para el ajuste de estructuras cristalinas a partir de datos de difracción de neutrones y posteriormente se extendió a datos de DRX y en la radiación sincrotrón.

Los materiales arqueológicos contienen a menudo componentes como minerales, metales puros, aleaciones, productos de corrosión o pigmentos. Estos materiales pueden ser descritos como estructuras cristalinas con átomos ordenados regular y repetidamente, con lo cual se pueden estudiar por métodos de difracción, entre otros.

La difracción de neutrones es una técnica relativamente nueva que se ha comenzado a aplicar recientemente en el campo de la Arqueometría<sup>93</sup>. El potencial de la técnica se observó primero en cerámicas<sup>94</sup> y luego en objetos arqueológicos de hierro<sup>95</sup> y bronce<sup>96</sup>.

Hay que tener en cuenta que después de la exposición de un objeto al haz de neutrones, generalmente se puede volver radioactivo durante un tiempo corto.

## Bibliografía

- <sup>1</sup> Rubin, S.; Passell, T. O.; Bailey, L. E. (1957): «Chemical Analysis of Surfaces by Nuclear Methods». *Analytical Chemistry* 29 (5): 736 – 743.
- <sup>2</sup> Bowman, H. R.; Hyde, E. K.; Thompson, S. G.; Jared, R. C. (1966): «Application of High-Resolution Semiconductor Detectors in X-ray Emission Spectrography». *Science* 151: 562 - 568.
- <sup>3</sup> Johansson, T. B.; Akselsson, R.; Johansson, S. A. E. (1970). «X-ray analysis: elemental trace analysis at the 10-12g level». *Nuclear Instruments and Methods* 84: 141 - 143.
- <sup>4</sup> L'Écuyer, J.; Brassard, C.; Cardinal, C.; Chabbal, J.; Deschenes, L.; Labrie, J.-P.; Terreault, B.; Martel, J.-G. St.-Jacques, R. (1976): «An accurate and sensitive method for the determination of the depth distribution of light elements in heavy materials». *Journal of Applied Physics* 47: 381 - 382.
- <sup>5</sup> Malmqvist K. G. (2004): «Accelerator-based ion beam analysis—an overview and future prospects». *Radiation Physics and Chemistry*, 71(3-4): 817 - 827.
- <sup>6</sup> Denker, A.; Homeyer, H.; Kluge, H.; Opitz-Coutureau, J. (2005): «Industrial and medical applications of high-energy ions». *Nuclear Instruments and Methods B* 240: 61 - 68.
- <sup>7</sup> Malmqvist, K.G. (1994): «Ion beam analysis for the environment». *Nuclear Instruments and Methods B* 85: 84 - 94.
- <sup>8</sup> Termer, J. R y Nastasi, M. (1995): «Handbook of modern ion beam materials analysis», Materials Research Society. ISBN: 1558992545.
- <sup>9</sup> Lieb, K. P. (1999): «Thin film analysis with nuclear methods». *Contemporary Physics* 40 (6): 385 - 413.
- <sup>10</sup> Calligaro, T.; Dran, J.-C.; Salomon, J. (2004): «Ion beam microanalysis» Capítulo 5 en *Non-Destructive Microanalysis of Cultural Heritage Materials*. Editado por K. Janssens y R. Van Grieken, Elsevier. XLII. ISBN: 0444507388.
- <sup>11</sup> Gordon, B. M.; Kraner, H. W. (1972): «On the development of a system for trace element analysis in the environment by charged particle X-ray fluorescence». *Journal of Radioanalytical Chemistry* 12: 181 – 188.
- <sup>12</sup> Coote, G. E.; Whitehead, N. E.; McCallum, G. J. (1972): «A rapid method of obsidian characterisation by inelastic scattering of protons». *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 12: 491 – 496.
- <sup>13</sup> Bird, J. R.; Duerden, P.; Wilson, D. J. (1983): «Ion Beam Techniques in Archaeology and the Arts». *Nuclear Science Applications, Section B: 1* (5): 357 - 526.
- <sup>14</sup> Johansson, S. A. E., Campbell, J. L.; Malmqvist, K. G. (1995): «Particle- Induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE)». *Chemical Analysis Series*, Vol. 133. John Wiley & Sons Inc. ISBN: 0471589446.
- <sup>15</sup> Smit, Z. (2005): «Recent developments of material analysis with PIXE». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 240: 258 – 264.

- 
- <sup>16</sup> Dran, J. C.; Calligaro, T.; Salomon, J. (2000): «Particle Induced X-ray Emission» Capítulo 6 en *Modern Analytical Methods in Art and Archaeology*. Editado por E. Ciliberto y G. Spoto, Chemical Analysis Series, Vol 155. New York, John Wiley. ISBN: 047129361X.
- <sup>17</sup> Johansson, S. A. E.; Campbell, J. L. (1988): «PIXE a novel technique for elemental analysis», John Wiley & Sons Inc., New York. ISBN: 0471920118.
- <sup>18</sup> Maenhaut, W.; Malmqvist, K.G. (1993): «Particle-Induced X-ray Emission Analysis» en *Handbook of X-ray Spectrometry*. René E. Van Grieken, Andrzej A. Markowicz (eds.). Practical Spectroscopy Series Vol 14, Marcel Dekker, Inc. ISBN: 0824706005.
- <sup>19</sup> Enguita, O.; Climent-Font, A.; García, G.; Montero, I.; Fedi, M. E.; Chiari, M.; Lucarelli, F. (2002): «Characterization of metal threads using differential PIXE analysis». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 189: 328 – 333.
- <sup>20</sup> Weber, G.; Strivay, D.; Martinot, L.; Garnir, H. P. (2002): «Use of PIXE-PIGE under variable incident angle for ancient glass corrosion measurements». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 189: 350 – 357.
- <sup>21</sup> Demortier, G.; Ruvalcaba-Sil, J. L. (1996): «Differential PIXE analysis of Mesoamerican jewelry items». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 118: 352 – 358.
- <sup>22</sup> Smit, Z.; Holc, M. (2004): «Differential PIXE measurements of thin metal layers». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 219 – 220: 524 – 529.
- <sup>23</sup> Williams, E. T. (1984): «PIXE analysis with external beams: systems and applications». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 3: 211 – 219.
- <sup>24</sup> Doyle, B. L.; Walsh, D. S.; Lee, S. R. (1991): «External micro-ion-beam analysis (X-MIBA)». *Nuclear Instruments and Methods B* 54: 244 - 257.
- <sup>25</sup> Ziegler, J.F.; Biersack, J. P.; Littmark, U. (1985): «The Stopping and Ranges of Ions in Solids». Pergamon Press, New York. <http://www.srim.org>.
- <sup>26</sup> Hovington, P.; Drouin, D.; Gauvin, R. (1997): «CASINO: A new Monte Carlo code in C language for electron beam interaction - Part I: Description of the program». *Scanning* 19: 1 – 14.
- <sup>27</sup> Gutiérrez, P. C. Trabajos propios sin publicar.
- <sup>28</sup> Malmqvist, K. G. (1986): «Comparison between PIXE and XRF for applications in art and archaeology». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 14: 86 – 92.
- <sup>29</sup> Compton, A. H.; Allison, S. K. (1935): «X Ray in Theory and Experiment». Van Nostrand., New York. 537.
- <sup>30</sup> Omand, M.; Campbell, J. L.; Maxwell, J. A. (2005): «Simulation of the relationship between element concentrations and X-ray yields in the Mars Exploration Rover's X-ray spectrometer». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 229: 123 – 136.
- <sup>31</sup> Pappalardo, L.; Romano, F. P.; Garraffo, S. (2003): «The improved LNS PIXE-alpha portable system: archaeometric applications». *Archaeometry* 45 (2): 333 – 339
- <sup>32</sup> Jenkins R.; Manne, R.; Robin, R.; Senemaud, C. (1991): «IUPAC - nomenclature system for x-ray spectroscopy». *X-Ray Spectrometry* 20 (3): 149 – 155.
- <sup>33</sup> Moseley, H. G. J. (1913): «The High-Frequency Spectra of the Elements». *Philosophical Magazine* 26: 1024 – 1034.



- <sup>34</sup> Moseley, H. G. J. (1914): «The High-Frequency Spectra of the Elements». Part II». *Philosophical Magazine* 27: 703 – 713.
- <sup>35</sup> Johansson, G. I. (1982): «Modification of the HEX program for fast automatic resolution of PIXE spectra». *X-ray Spectrometry* 11: 194 – 200.
- <sup>36</sup> Campbell, J. L. (2003): «Fluorescence yields and Coster-Kronig probabilities for the atomic *L* subshells». *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 85: 291 - 315.
- <sup>37</sup> Maxwell, J. A.; Teesdale, W. J.; Campbell, J. L. (1995): «The Guelph PIXE software package II». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 95: 407 – 421.
- <sup>38</sup> Cohen D.D.; Harrigan, M. (1985): *Atom. Data Nucl. Data Tables* 33: 255 – 343.
- <sup>39</sup> Johansson, S. A. E.; Johansson, T. B. (1976): «Analytical application of particle induced X-ray emission». *Nuclear Instruments and Methods* 137 (3): 473 – 516.
- <sup>40</sup> Calligaro, T.; MacArthur, J.D.; Salomon, J. (1996): «An improved experimental setup for the simultaneous PIXE analysis of heavy and light elements with a 3 MeV proton external beam». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 109 – 110: 125 – 128.
- <sup>41</sup> Swann, C. P.; Fleming, S. J. (1990): «Selective Filtering in PIXE Spectrometry». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 49: 65 – 69.
- <sup>42</sup> Fleming, S. J.; Swann, C. P. (1986): «PIXE spectrometry as an archaeometric tool». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 242: 626 – 631.
- <sup>43</sup> Demortier, G.; Bodart F. (1982): «Complementarity of PIXE and PIGE for the characterization of gold items of ancient jewelry». *Journal of Radioanalytical Chemistry*, Vol. 69 (1-2): 239 - 257.
- <sup>44</sup> Roumié, M.; Nsouli, B.; Atalla, C.; Waksman, S.Y. (2005): «Application of PIXE using Al funny filter for cluster analysis of Byzantine amphorae from Beirut». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 227: 584 – 590.
- <sup>45</sup> Mathis, F.; Moignard, B.; Pichon, L.; Dubreuil, O.; Salomon, J. (2005): «Coupled PIXE and RBS using a 6 MeV  $4\text{He}^{2+}$  external beam: A new experimental device for particle detection and dose monitoring». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 240: 532 – 538.
- <sup>46</sup> Demortier, G.; Morciaux, Y. (1994): «PIXE gadgets». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 85: 112 - 117.
- <sup>47</sup> Maxwell, J. A.; Campbell, J.L.; Teesdale, W.J. (1989): «The Guelph PIXE Software Package». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 43: 218 – 230.
- <sup>48</sup> Ryan, C.G.; Cousens, D.R.; Sie, S.H.; Griffin, W.L.; Suter, G.F.; Clayton E. (1990): «Quantitative PIXE microanalysis of geological material using the CSIRO proton microprobe». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 47: 55 – 71.
- <sup>49</sup> Ryan, C.G.; Cousens, D.R.; Sie S.H.; Griffin W.L. (1990): «Quantitative analysis of PIXE spectra in geoscience applications». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 49: 271 – 276.
- <sup>50</sup> Reis, M. A.; Alves, L. C. (1992): «DATPIXE, a computer package for TPIXE data analysis». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 68: 300 - 304.
- <sup>51</sup> Clayton, E. (1986): «PIXAN, The Lucas Heights PIXE Analysis Computer Package». Australian Atomic Energy Commission AAEC/M113.
- <sup>52</sup> Lipworth, A.D.; Annegarn, H.J.; Kneen, M.A. (1993): «Advanced, enhanced HEX program for PIXE». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 75: 127 – 130.

- 
- <sup>53</sup> Blaauw, M.; Campbell, J.L.; Fazinic, S.; Jaksic, M.; Orlic, I.; Van Espen, P. (2002): «The 2000 IAEA intercomparison of PIXE spectrum analysis software». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 189: 113 – 122.
- <sup>54</sup> Maxwell, J. A.; Teesdale, W. J.; Campbell, J. L. (1994): «Compensation schemes for peak-tailing uncertainties in PIXE spectra, using the GUPIX code». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 94: 172 – 179.
- <sup>55</sup> Campbell, J. L.; Higuchi, D.; Maxwell, J. A.; Teesdale, W. J. (1993): «Quantitative PIXE microanalysis of thick specimens». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 77: 95 – 109.
- <sup>56</sup> Ynsa Alcalá, M. D. (2003): «Caracterización de Muestras Biológicas Mediante Técnicas Nucleares». Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla.
- <sup>57</sup> Ortega Feliu, I. (2008): «Técnicas IBA aplicadas al estudio del Patrimonio Histórico y Cultural». Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla.
- <sup>58</sup> Lapicki, G. (1989): «Cross-sections for K-shell X ray Production by Hydrogen and Helium Ions in Elements from Beryllium to Uranium». *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 18 (1): 111 – 218.
- <sup>59</sup> Paul, H.; Sacher, J. (1989): «Fitted Empirical Reference Cross Sections for K-shell Ionization by Protons». *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 42: 105 - 156.
- <sup>60</sup> Ericson, J E.; Dersch, O.; Rauch, F. (2004): «Quartz hydration dating». *Journal of Archaeological Science* 31: 883 – 902.
- <sup>61</sup> Laursen, T.; Lanford, W.A. (1978): «Hydration of obsidian». *Nature* 276: 153 - 156.
- <sup>62</sup> Kossionides, S.; Kokkoris, M.; Karydas, A. G.; Paradellis, T.; Kordas, G.; Moraitou, G. (2002): «Analysis of ancient glass using ion beams and related techniques». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 195: 408 – 413.
- <sup>63</sup> Walter, Ph.; Menu, M.; Dran, J. C. (1992): «Dating of archaeological flints by fluorine depth profiling: new insights in the mechanism of fluorine uptake». *Nuclear instruments and Methods in Physics Research B* 64: 494 - 498.
- <sup>64</sup> Bodart, F.; Deconninck, G.; Demortier, G. (1977): «Quantitative analysis of sodium by (p,  $\gamma$ ) reactions». *Journal of Radioanalytical Chemistry* (35): 95 – 108.
- <sup>65</sup> Kalliabakos, G.; Kossionides, S.; Misailides, P.; Papadopoulos, C. T.; Vlastou, R. (2000): «Determination of sulphur and copper depth distribution in patina layers using nuclear reaction techniques». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 170: 467 – 473.
- <sup>66</sup> Bird, J. R.; Williams, J. S. (1989): «Ion beam Analysis for materials analysis». Academic Press. ISBN: 0120997401.
- <sup>67</sup> Glascock, M. D. (1994): «Nuclear reaction chemical analysis: prompt and delayed measurements» en: *Chemical analysis by Nuclear Methods*, ed.: Z. B. Alfassi, John Wiley & Sons Ltd. ISBN: 0471938343.
- <sup>68</sup> Nayak, P.K. ; Vijayan, V. (2006): «Complementary PIGE, PIXE, EDXRF and  $\gamma$ -ray spectroscopic investigation on natural chromites». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 245: 505 – 510.
- <sup>69</sup> Climent-Font, A.; Muñoz-Martin, A.; Ynsa, M.D.; Zucchiatti, A. (2008): «Quantification of sodium in ancient Roman glasses with ion beam analysis». *Nuclear Instruments and Methods B* 226: 640 – 648.
- <sup>70</sup> Calligaro, T.; Dran, J.-C.; Poirot, J.-P.; Querré, G.; Salomon, J.; Zwaan, J.C. (2000): «PIXE/PIGE characterisation of emeralds using an external micro-beam». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 161 - 163: 769 -774.

- <sup>71</sup> Reiche, I.; Favre-Quattropani, L.; Calligaro, T.; Salomon, J.; Bocherens, H.; Charlet, L.; Menu, M. (1999): «Trace element composition of archaeological bones and post-mortem alteration in the burial environment». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 150: 656 – 662.
- <sup>72</sup> Weber, G.; Vanden Bemden, Y.; Pirotte, M.; Gilbert, B. (2005): «Study of stained glass window using PIXE-PIGE». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 240: 512 – 519.
- <sup>73</sup> Mäder, M.; Grambole, D.; Herrmann, F.; Neelmeijer, C.; Schreiner, M.; Woisetschlager, G. (1998): «Non-destructive evaluation of glass corrosion states». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 136 - 138: 863 – 868.
- <sup>74</sup> Beck, L.; Barrandon, J. N. (1991): «Nondestructive depth profiling using the PIGE technique». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 61: 100 – 105.
- <sup>75</sup> Papillon, F.; Walter, Ph. (1997): «Analytical use of the multiple gamma-rays from the  $^{12}\text{C}(\text{d},\text{p})^{13}\text{C}$  nuclear reaction». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 132: 468 – 480.
- <sup>76</sup> Papillon, F. (1997): « Contribution à l'étude de la paléométallurgie du cuivre et du cuivre-arsenic à partir de l'analyse des éléments légers et de fusions expérimentales». PhD Thesis, Université de Paris 11, Orsay, France. <http://www-ist.cea.fr/publica/exl-doc/00000036971.pdf>
- <sup>77</sup> Kiss, A. Z.; Biron, I.; Calligaro, T.; Salomon, J. (1994): «Thick target yields of deuteron induced gamma-ray emission from light elements». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 85: 118 – 122.
- <sup>78</sup> Kenny, M. J.; Bird, J. R.; Clayton, E. (1980): «Proton induced  $\gamma$ -ray yields». *Nuclear Instruments and Methods* 168: 115 – 120.
- <sup>79</sup> Neelmeijer, C.; Wagner, W.; Schramm, H.P. (1996): «Depth resolved ion beam analysis of objects of art». *Nuclear Instruments and Methods B* 118: 338 – 345.
- <sup>80</sup> Ynsa, M. D.; Chamón, J.; Gutiérrez, P. C.; Gomez-Morilla, I.; Enguita, O.; Pardo, A. I.; Arroyo, M.; Barrio, J.; Ferretti, M.; Climent-Font, A. (2008): «Study of ancient Islamic gilded pieces combining PIXE-RBS on external microprobe with SEM images». *Applied Physics A* 92: 235 – 241.
- <sup>81</sup> National Institute of Standards and Technology. <http://www.nist.gov/index.html>
- <sup>82</sup> SIMNRA. Matej Mayer. URL: <http://www.rzg.mpg.de/~mam/>
- <sup>83</sup> Kótai, E. (1994): «Computer methods for analysis and simulation of RBS and ERDA spectra». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 85: 588 – 596.
- <sup>84</sup> Doolittle, L. R. (1985): «Algorithms for the rapid simulation of Rutherford backscattering spectra». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 9: 344 – 351.
- <sup>85</sup> Serna, C. J.; Agulló, F.; Sanz, J. (1993): «Espectroscopía IR. Visible y U. V. Espectroscopia Raman. Resonancia Magnética Nuclear». Capítulo 16 en *Introducción a la Ciencia de Materiales*. J. M. Albella, Editado por A. M. Cintas, T. Miranda y J. M. Serratos. CSIC, Madrid. 691 – 693. ISBN: 8400073436.
- <sup>86</sup> Wagner, C. D.; Riggs, W. M.; Davis, L. E.; Moultner, J. F.; Muilenberg, G. E. (1978): «Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy». Perkin-Elmer Corporation.
- <sup>87</sup> Vila, E. (1993): «Técnicas de rayos X». Capítulo 13 en *Introducción a la Ciencia de Materiales*. J. M. Albella, Editado por A. M. Cintas, T. Miranda y J. M. Serratos. CSIC, Madrid. 691 – 693. ISBN: 8400073436.

---

<sup>88</sup> Kockelmann, W.; Kirfel, A.; Siano, S.; Frost, C. D. (2004): «Illuminating the past: the neutron as a tool in archaeology». *Physics Education* 39 (2): 155 – 165.

<sup>89</sup> Kockelmann, W.; Siano, S.; Schreiner, M. R. (2004): *Time-of-Flight Neutron Diffraction (TOF-ND) for Characterising Archaeological Artefacts. Innovative Technologies and Methodologies for Studying and Restoring Archaeological Artefacts. Studio e Conservazione di Manufatti Archeologico, Nardine Editore-Firenze: 431 - 451.*

<sup>90</sup> ISIS. URL: <http://www.isis.stfc.ac.uk/instruments/instruments2105.html>

<sup>91</sup> Rietveld, H. M. (1969): «A profile refinement method for nuclear and magnetic structures». *Journal of Applied Crystallography* 2: 65 – 71.

<sup>92</sup> Young, R. A. (1995): «The Rietveld method». International Union of Crystallography, Oxford Science Publications. ISBN: 0198559127.

<sup>93</sup> Kockelmann, W.; Kirfel, A.; Siano, S.; Frost, C. D. (2004): «Illuminating the past: the neutron as a tool in archaeology». *Physics Education* 39 (2): 155 – 165.

<sup>94</sup> Kockelmann, W.; Kirfel, A.; Hähnel E. (2001): «Non-destructive Phase Analysis of Archaeological Ceramics using TOF Neutron Diffraction». *Journal of Archaeological Science* 28: 213-222.

<sup>95</sup> Leever, S.; Visser, D.; Kockelmann, W.; Dik J. (2006): «An archaeometallurgical study of two harquebusier breastplates using time-of-flight neutron diffraction». *Physica B* 385 – 386: 542 – 544.

<sup>96</sup> S. Siano, W. Kockelmann, U. Bafle, M. Celli, M. Iozzo, M. Miccio, O. Moze, R. Pini, R. (2002): «Quantitative multiphase analysis of archaeological bronzes by neutron diffraction». *Applied Physics A* 74: S1139 – S1142.

## CAPÍTULO II

### *Aceleradores de iones y líneas de trabajo*

---

*Los aceleradores de iones son las herramientas necesarias para la aplicación de las técnicas IBA. El Centro de Micro-Análisis de Materiales, CMAM, de la Universidad Autónoma de Madrid, cuenta con un acelerador electrostático tipo Tándem y diferentes líneas de extensión para la investigación en ciencia de materiales. Entre ellas, la línea del micro-haz externo, operativa desde marzo del año 2003, se ha utilizado en el estudio de objetos de valor artístico y/o cultural. En esta línea de extensión se llevó a cabo la mayor parte de la investigación reflejada en esta tesis, aunque los estudios del lustre en cerámicas mostrados en el capítulo III, se han realizado en la línea multifunción de este mismo centro.*

*Existen varias instalaciones en el mundo en las que se utilizan aceleradores de partículas para el estudio de objetos de interés histórico, artístico y cultural. El Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, C2RMF, en París, posee un acelerador de partículas tipo Tándem dedicado exclusivamente a las aplicaciones este campo de investigación y cuenta con una conocida experiencia. Parte de esta tesis se desarrolló en este centro.*



## **Contenido**

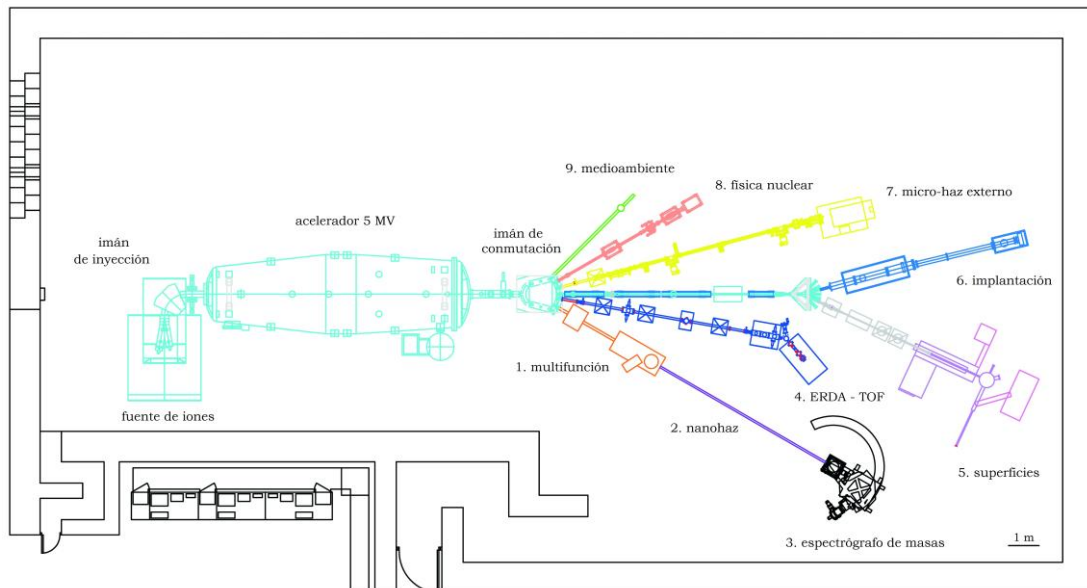
1. Acelerador Tándem de 5MV en el CMAM .....	95
1.1 Líneas de extensión en arqueometría del CMAM .....	97
2. Acelerador Tándem de 2MV en el C2RMF .....	112
2.1 Línea del micro-haz externo en AGLAE .....	113
Bibliografía .....	118

---



## 1. Acelerador Tándem de 5MV en el CMAM

El acelerador lineal electrostático del Centro de Micro-Análisis de Materiales (CMAM) es un acelerador de tipo Tándem de 5 MV diseñado e instalado por la compañía High Voltage Engineering European (HVEE)<sup>1</sup>. Dicho acelerador (Figura 1), está dotado con dos fuentes de iones que le permiten disponer de prácticamente cualquier ion desde el H hasta el Au y posee nueve líneas de extensión experimentales, de las cuales actualmente cuatro están operativas<sup>2,3</sup>. Entre ellas, la línea del micro-haz externo está operativa desde marzo del año 2003 para la aplicación de técnicas con haces de iones al estudio del patrimonio histórico y cultural<sup>4</sup>.



**Figura 1.** Plano del acelerador con las líneas de extensión experimentales

Las técnicas con haces de iones utilizadas en arqueometría (PIXE, PIGE y RBS), se realizan normalmente con haces de protones ( $H^+$ ) y, en algunas

ocasiones con partículas alfa ( $^4\text{He}^{2+}$ ). Para la producción de protones, en el acelerador del CMAM se utiliza la fuente de iones del tipo *Pulverización Catódica*<sup>5</sup> o “*Sputtering*” modelo HVE-860. En ésta, se bombardea hidruro de titanio ( $\text{TiH}_4$ ) con iones de Cs para generar los iones negativos  $\text{H}^-$ . Por su parte, los iones He se obtienen de la fuente de *Duoplasmatron*<sup>6</sup> modelo HVE-358. Esta fuente produce un haz de iones positivos que tras pasar por un intercambiador de carga, se convierten en  $\text{He}^-$ . Actualmente esta última fuente se ha venido utilizando para generar  $\text{H}^-$  ya que es más prolifera en la producción de este ion.

Los haces de iones negativos generados por las fuentes pueden estar compuestos de diferentes especies e incluso moléculas con la misma carga, por lo tanto es importante focalizarlos y separarlos según su masa para obtener los iones  $\text{H}^-$  y  $\text{He}^-$ . Posteriormente, los iones seleccionados son dirigidos al tanque donde serán acelerados.

En los aceleradores tipo Tándem, los iones se aceleran en dos etapas:

- Inicialmente los iones negativos son atraídos por el terminal de alto voltaje positivo (en este caso hasta 5 MV) situado en el centro del tanque de aceleración. A la altura del terminal, los iones negativos pasan por un tubo denominado *stripper*, por el que circula nitrógeno a baja presión. Los iones negativos interactúan con el gas y pierden electrones para convertirse en iones positivos, por medio del llamado proceso de *stripping*.
- Estos iones positivos son repelidos por el mismo terminal de voltaje positivo y acelerados hacia el otro extremo del tanque acelerador.

La energía  $E$ , en MeV, a la que sale el haz de iones del acelerador será por tanto:

$$E = (q + 1) \cdot V \quad (2.1)$$

donde  $q$  representa el grado de ionización que se ha seleccionado para los iones acelerados y  $V$  es el potencial aplicado en el terminal de alta energía y se encuentra expresado en MV.

## 1.1 Líneas de extensión en arqueometría del CMAM

En los estudios arqueométricos generalmente se utilizan dos sistemas de montaje para el análisis por técnicas IBA: cuando la irradiación se realiza en una cámara de vacío, se conoce como haz interno y cuando se extraen las partículas al aire, haz externo<sup>7,8</sup>.

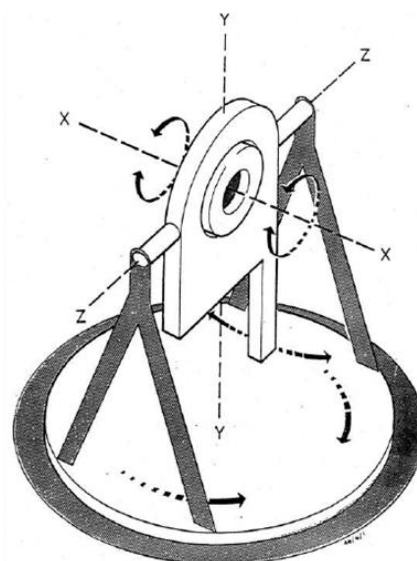
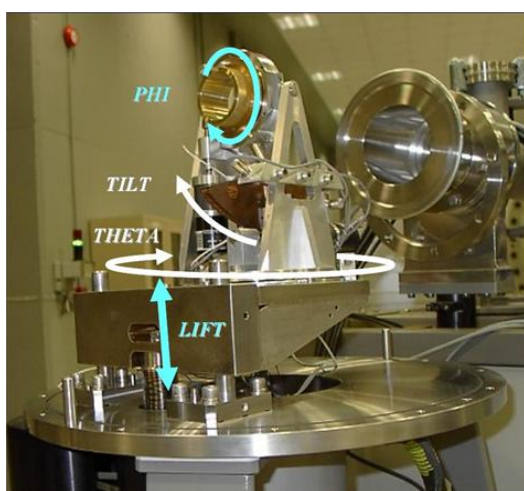
La ventaja de trabajar con un haz interno es que no hay aire entre la muestra y el detector, de tal forma que la eficiencia y el ángulo sólido del detector son las únicas limitaciones para la medida de los rayos X de baja energía. El inconveniente de este sistema radica en que limita la forma y el tamaño de las muestras que se desean analizar a las dimensiones del porta-muestras de la cámara de vacío. Además, cuando se trata de materiales aislantes se pueden presentar problemas por el calentamiento de la muestra y un aumento de la radiación de fondo, ya que la muestra se carga. Por último, se debe tener en cuenta que las muestras deben ser estables en condiciones de vacío ( $\sim 10^{-6}$  mbar).

Cuando se trabaja en un sistema de haz externo, el haz de partículas debe tener la energía suficiente para atravesar la lámina delgada que aísla la línea en vacío del ambiente y continuar su trayectoria en el aire hasta llegar a la muestra. Para tal propósito, se suelen utilizar haces de iones con energías en el rango de unos cuantos MeV. Trabajando en haz externo, es posible irradiar objetos de cualquier tamaño o muestras que no soportan el vacío. Además, los problemas debidos a la acumulación de carga, o al calentamiento de la muestra, se minimizan ya que el gas del entorno ayuda al enfriamiento y al proceso de descarga. La desventaja radica en que se disminuye la eficiencia en la detección de los elementos ligeros, debido a que los rayos X de estos elementos son absorbidos por el aire. Una solución bastante eficiente para este inconveniente es la introducción de un flujo de He entre el detector y la muestra.

En el CMAM es posible realizar experimentos en vacío en la línea multifunción y cuando se requiere un haz externo se hace en la línea de micro-haz externo.

### 1.1.1 Línea multifunción

El CMAM dispone de una línea multifunción<sup>3</sup> con cámara de análisis en vacío (Figura 2). Como su nombre indica, en ella se pueden realizar diferentes tipos de experimentos, desde la modificación de materiales hasta la caracterización de las muestras mediante diversas técnicas analíticas.



**Figura 2.** Izquierda: Fotografía del goniómetro de la línea estándar en el CMAM fuera de la cámara de vacío. Derecha: esquema donde se definen los movimientos de rotación del goniómetro.

La línea multifunción está situada a  $30^\circ$  (a la derecha) con respecto al eje del acelerador y posee dos sistemas de colimación por rendijas y una cámara de vacío ( $\sim 10^{-6}$  mbar). Dentro de la cámara de vacío, se encuentra un porta-muestras extraíble, soportado por un goniómetro de tres ejes de la compañía Panmure Instruments<sup>9</sup>, el cual puede girar  $360^\circ$  en el eje X (ángulo  $\phi$ ) y en el eje Y (ángulo  $\theta$ ) y  $\pm 30^\circ$  en el eje Z (llamado *tilt* o inclinación). A su vez, el goniómetro puede desplazarse hasta 22 mm verticalmente (llamado *lift* o levantamiento) con una precisión de 0.1 mm. Para seleccionar el punto de la muestra donde se va a impactar con el haz, se utilizan los movimientos  $\phi$  y *lift*, mientras que  $\theta$  y *tilt* permiten elegir el ángulo entre el haz y el porta-muestras.

La cámara de vacío, está equipada con dos detectores de partículas, uno fijo y otro móvil para la caracterización de materiales por RBS, RBS-c (Rutherford Backscattering Spectrometry- channeling) y ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis). Completa el sistema de detección un detector de rayos X para estudios PIXE y un detector de rayos gamma para PIGE.

### **1.1.2 Línea del micro-haz externo**

Todo haz de partículas se puede clasificar como macro-haz o micro-haz, en función del tamaño con el que haz de partículas llegue a la muestra. El primero de ellos se utiliza cuando se necesita obtener un promedio de la composición de una zona grande, del orden de los milímetros. Por su parte, cuando se requieren análisis mucho más localizados se utilizan haces del orden de las decenas de micrómetros (micro-haz). El sistema de montaje para un micro-haz tiene la ventaja de que sirve también para un macro-haz.

Para lograr alcanzar tamaños de haz tan pequeños, es necesario incorporar sistemas de focalización que incluyen colimadores, rendijas de colimación (rendijas de apertura limitada, ajustables micrométricamente) y cuadrupolos magnéticos. Otro aspecto a tener en cuenta para producir un micro-haz son las condiciones de alto vacío, las cuales deben ser del orden de  $10^{-6}$  bar. A más presión, el haz se desfocaliza por la dispersión en las moléculas de gas residual.

Con el objetivo de mantener el vacío a lo largo de la línea del micro-haz externo del CMAM, ésta dispone de un par de bombas turbo moleculares asistidas cada una de ellas por una bomba seca tipo scroll. Además, anticipándose al riesgo de que haya un fallo en el vacío (normalmente por la ruptura de la ventana de salida), cuenta con una válvula de cierre rápido VAT serie 75, situada al principio de la línea. Esta válvula detecta una pérdida de presión en milisegundos, en cuyo caso, se cierra automáticamente protegiendo el vacío del acelerador.

La línea de micro-haz externo<sup>4</sup> del CMAM está situada a  $15^\circ$  a la izquierda del eje del acelerador (Figura 3). Los sistemas de focalización y extracción del haz son de la compañía Oxford Microbeam Ltd. (Oxford, UK)<sup>10,11</sup>.



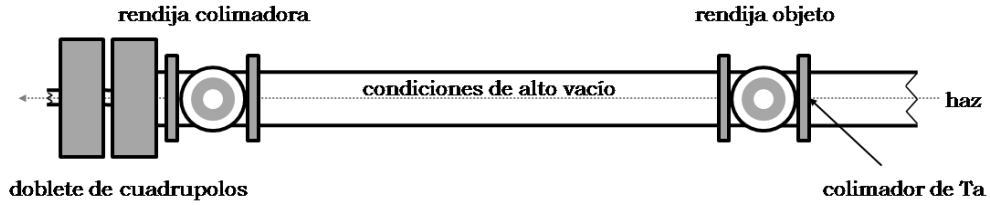
**Figura 3.** Fotografía de la línea del micro-haz externo del CMAM.

Cuando el haz de protones entra en la línea, inicialmente pasa a través de un sistema de colimación, posteriormente es focalizado y finalmente, sale al aire al travesar una lámina delgada de un material fino ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ , kapton, etc) conocida como *ventana de salida*. La medida de la intensidad del haz, se realiza justo después de las rendijas de colimación por medio de una taza de Faraday.

Para facilitar el posicionamiento y la observación de las muestras, se utiliza un microscopio con cámara de vídeo incorporada, un láser y una fibra óptica de iluminación.

- *Sistema de focalización*

Focalizar un haz de partículas hasta un diámetro de aproximadamente 1mm es generalmente bastante sencillo<sup>12</sup>. Para alcanzar dimensiones significativamente más pequeñas se deben introducir una serie de dispositivos especiales y mantener condiciones de alto vacío. En la Figura 4 se muestra un esquema del sistema de focalización implantado en el micro-haz externo del CMAM, el cual se compone de un colimador de tantalio con un orificio central de 1 mm, dos sistemas de rendijas de colimación, la primera llamada *objeto* y la segunda *colimadora* y finalmente un doblete de cuadrupolos.



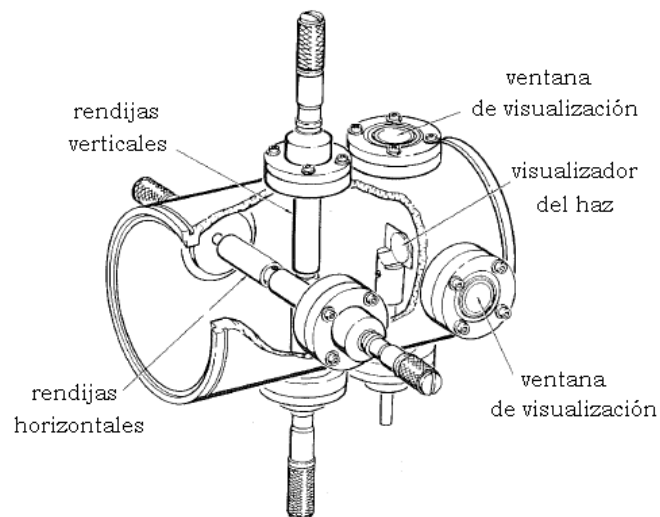
**Figura 4.** Esquema del sistema de focalización de la línea del micro-haz externo del CMAM: colimador de Ta, rendijas de colimación (2) y doblete de cuadrupolos.

#### *Colimador*

Los colimadores son láminas con un pequeño orificio en el centro, fabricados con elementos que no lleven a la producción de rayos X o rayos gamma ( $p, \gamma$ ). Su utilidad principal es proteger las rendijas de colimación del haz de partículas, que llega con alta intensidad, y además sirven para definir físicamente el haz.

#### *Rendijas de colimación*

Las rendijas de colimación son un conjunto de paletas, normalmente dos pares, uno horizontal y otro vertical (Figura 5), de tal forma que cada par define el haz en un plano. Están fabricadas con acero inoxidable, sus movimientos son micrométricos y se pueden operar manual o eléctricamente.



**Figura 5.** Diagrama de rendijas de colimación<sup>13</sup>.

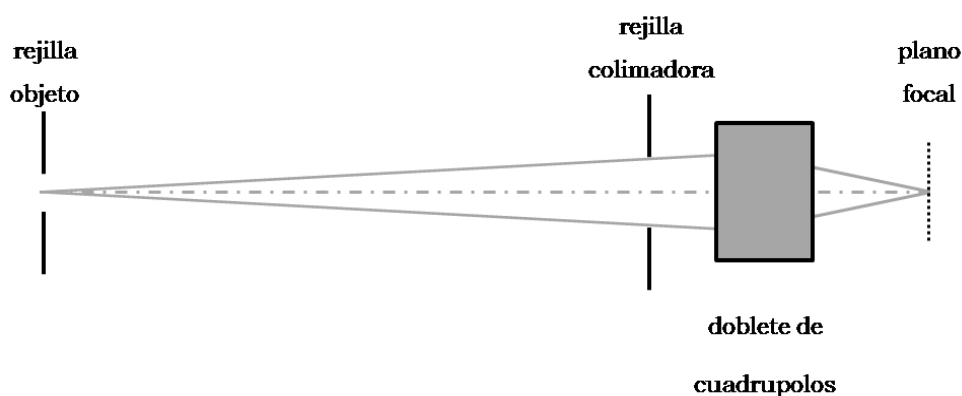
Para controlar el comportamiento del haz, las rendijas se suelen acompañar de un sistema que permita detectar el haz después de que han sido atravesadas, como cuarzo o tazas de Faraday.

En la línea del micro-haz del CMAM, las dos rendijas de colimación *OM-10* se fabricaron en acero de alta pureza, tienen un rango de apertura de 0 a 5000  $\mu\text{m}$ , una precisión de 1  $\mu\text{m}$  y se operan manualmente.

La primera de ellas, llamada *rendija objeto*, se utiliza para definir el tamaño del haz y se encuentra inmediatamente después de un colimador de tantalio. La segunda, conocida como *rendija colimadora*, se encuentra a 6 m de la primera, y su función es reducir las aberraciones geométricas. Inmediatamente después de la rendija de colimación, se encuentra una taza de Faraday que mide la corriente del haz colimado.

#### *Cuadrupolos*

Para que el haz alcance un tamaño micrométrico, se utilizan lentes cuadrupolares. Un único cuádruplo focaliza el haz en un plano y al mismo tiempo, desfocaliza en el plano perpendicular formando una línea horizontal o vertical. La combinación de dos cuádrupolos permite una focalización en ambos planos. Para lograr una alta demagnificación, los cuádrupolos han de estar situados muy cerca de la muestra, después de la rendija colimadora (Figura 6).



**Figura 6.** Diagrama del sistema de focalización de un micro-haz

El sistema del CMAM consta de un doblete de cuádrupolos magnéticos *OM-100* con demagnificación de 9.5 y  $13^4$ . Las lentes están formadas por una única pieza de hierro magnético de alta calidad.



- *Sistema de posicionamiento de la muestra*

Para el posicionamiento de las muestras se utiliza una mesa sobre la cual se sostienen las piezas, una fibra óptica para la iluminación del entorno y un láser adaptado al sistema para determinar el punto de análisis y la distancia de la ventana de salida a la muestra.

La mesa utilizada para colocar las muestras posee motores paso a paso en los tres ejes (X-Y-Z) y se controla por ordenador. El tamaño de cada paso es de  $12.5\ \mu\text{m}$  y la carga máxima que soporta es de 30 kg. La mesa se sostiene sobre un soporte especial con raíles que permite movimientos manuales grandes en la dirección del haz (Z) y perpendicularmente al haz (X).

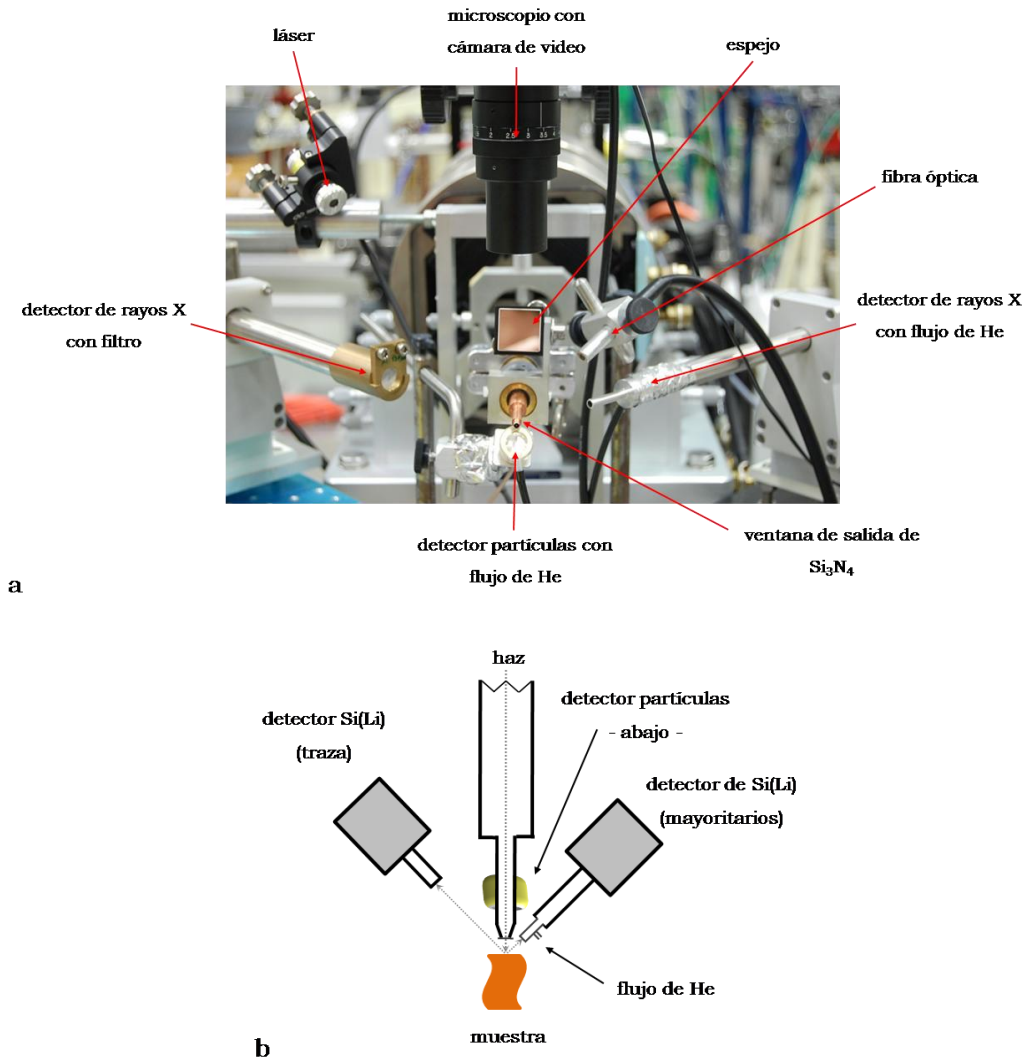
En la Figura 7 se muestra una fotografía y un esquema del sistema de posicionamiento y de detección en la línea del micro-haz externo del CMAM.

La muestra se ilumina con una fibra óptica gruesa. Por medio de un pequeño espejo montado encima del tubo de salida del haz se obtiene la imagen de la zona de análisis en un microscopio con cámara de video VCPS (Video Controlled Positioning System), posicionado verticalmente con la línea del micro-haz.

Como en la mayoría de las ocasiones, las muestras no presentan fluorescencia con el haz de partículas, no es posible ver el lugar donde el haz de partículas llega a la muestra (punto de análisis). Por ello, antes de comenzar las medidas, se fija la distancia entre la muestra y la ventana de salida, luego se visualiza el haz en un material centelleador, posteriormente se dirige el láser\* sobre el área iluminada y finalmente se marca en un monitor que proyecta la imagen de la cámara de video, con lo cual queda fijado el punto de impacto correcto sobre la muestra. Si la distancia entre la ventana de salida y la muestra se mantiene constante, el punto del láser no varía su posición en el monitor donde se ve la zona de análisis.

---

\* Dicho láser se encuentra en el extremo final de la línea, colocado encima del tubo de salida del haz



**Figura 7.** (a) Fotografía del sistema de posicionamiento y detección (sección 2.2.4) en la línea del micro-haz externo del CMAM. (b) Esquema del sistema de salida y de detección (sección 2.2.4) de la línea del micro-haz externo del CMAM. Se muestran los dos detectores de rayos X y el detector de partículas. Se interpone un flujo de He entre el detector de rayos X que permite la detección elementos ligeros y entre el detector de partículas. Se puede posicionar un detector de rayos gamma a 90° o detrás de la muestra.

#### - Sistema de salida del haz

El haz focalizado sale al aire al atravesar una ventana de salida. La ventana de salida es una lámina muy fina que puede ser de distintos materiales como Kapton, Al o nitruro de silicio (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), entre otros. El Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> es el más usado actualmente ya que es el que menos dispersa y absorbe el haz. La vida útil de la ventana de salida depende de su espesor, diámetro, poder de disipación y de la corriente y el tipo de haz de partículas que la atraviesa.

La muestra se coloca a una distancia de entre 3 y 4 mm de la ventana de salida. El uso de estas distancias tan pequeñas es esencial para asegurar una mínima dispersión del haz y por tanto una buena resolución espacial<sup>12</sup>.

Cuando el haz de partículas atraviesa la ventana de salida y sale al aire, la energía del ion se reduce. Así, en un centímetro de aire, un haz de protones de 3 MeV pierde 130 keV. Para evitar esta pérdida y dispersión de energía, se incorpora un flujo de He entre la muestra y la ventana de salida. Como resultado, la pérdida de energía se reduce a 22 keV y además se mejora la detección de los elementos ligeros ya que el gas de He desplaza el aire (que absorbe más marcadamente los rayos X de baja energía y al mismo tiempo, emite rayos X del argón). Programas como SRIM<sup>14</sup> o PYROLE<sup>15</sup> pueden calcular esta pérdida de energía haciendo posible conocer la energía real con la cual el haz llega a la muestra.

- *Sistema de detección*

Para medir el número de productos emitidos (partículas o fotones) y su energía se utilizan diferentes tipos de detectores. Actualmente, la línea del micro-haz externo del CMAM dispone de dos detectores de rayos X, uno de los cuales se utiliza para detectar los rayos X de los elementos ligeros (de 1 a 10 keV) mientras que el otro detecta los rayos X de los elementos pesados (de 7 a 40 keV). Las medidas de la técnica RBS, se realizan con detectores de partículas insensibles a la luz (ciego). Cuando se requiere, se coloca un detector de rayos gamma, lo que permite aplicar las técnicas PIXE, PIGE y RBS simultáneamente.

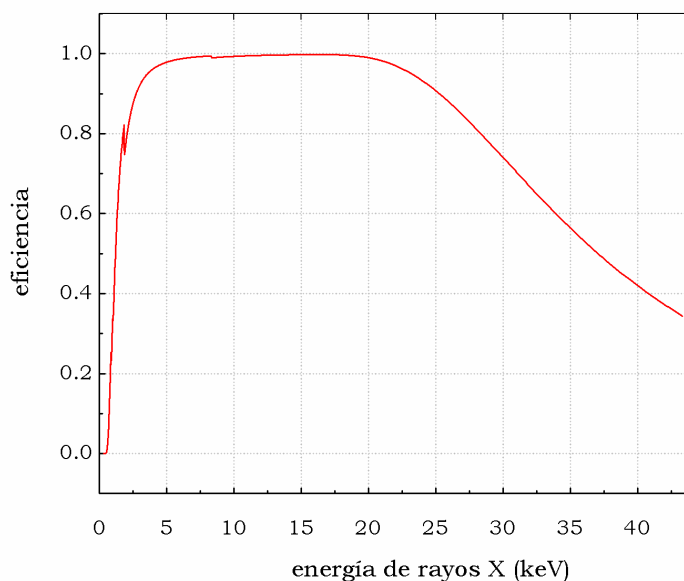
*Detector de rayos X*

Los rayos X, se colectan en detectores de estado sólido. Para obtener un espectro con buena estadística en un tiempo de análisis razonable, es necesario que el detector reciba un número de señales apropiado, es decir, debe tener un buen ángulo sólido. Para cumplir este requisito, los detectores se encuentran localizados cerca de la muestra analizada.

En los detectores de estado sólido de Si(Li), cuando los rayos X producidos en la muestra por efecto de la irradiación con el haz de partículas llegan al detector, inicialmente atraviesan una ventana fina de berilio para luego

encontrar una cavidad al vacío que contiene un cristal semiconductor (Si) dopado con alguna impureza (Li). Cada fotón de rayos X incidente es convertido por el detector en pares electrón-hueco, resultando en un pulso eléctrico cuya altura es proporcional a la energía del fotón. Dichos pulsos se cuentan y almacenan en función de su amplitud con ayuda de un analizador multicanal de altura de impulsos.

La eficiencia de un detector se define como la relación entre el número de rayos X captados y procesados para generar un espectro y la intensidad de los rayos X incidentes. Los rayos X de muy baja energía, como los del carbono y oxígeno, se absorben en la ventana del detector. A medida que la energía de los rayos X característicos aumenta, la eficiencia se incrementa hasta alcanzar un máximo para un cierto intervalo de energía de los rayos X (Figura 8), normalmente en la región de 3 a 20 keV (dependiendo de las especificaciones del detector). Por su parte, si los rayos X tienen energías muy altas, atraviesan el cristal del detector sin interactuar.



**Figura 8.** Eficiencia teórica para un detector de Si(Li) con ventana de 8  $\mu\text{m}$  de Be, cristal de Si de 5 mm de espesor, capa muerta de 0.1  $\mu\text{m}$  y contacto de Ni de 20 nm.

La resolución se define como la capacidad de un detector de separar dos picos de rayos X de energía muy cercana. Habitualmente está dada por la anchura del pico correspondiente a la emisión Ka del Mn (5.9 keV) a la mitad del valor máximo (FWHM). Un valor aceptable se sitúa alrededor de

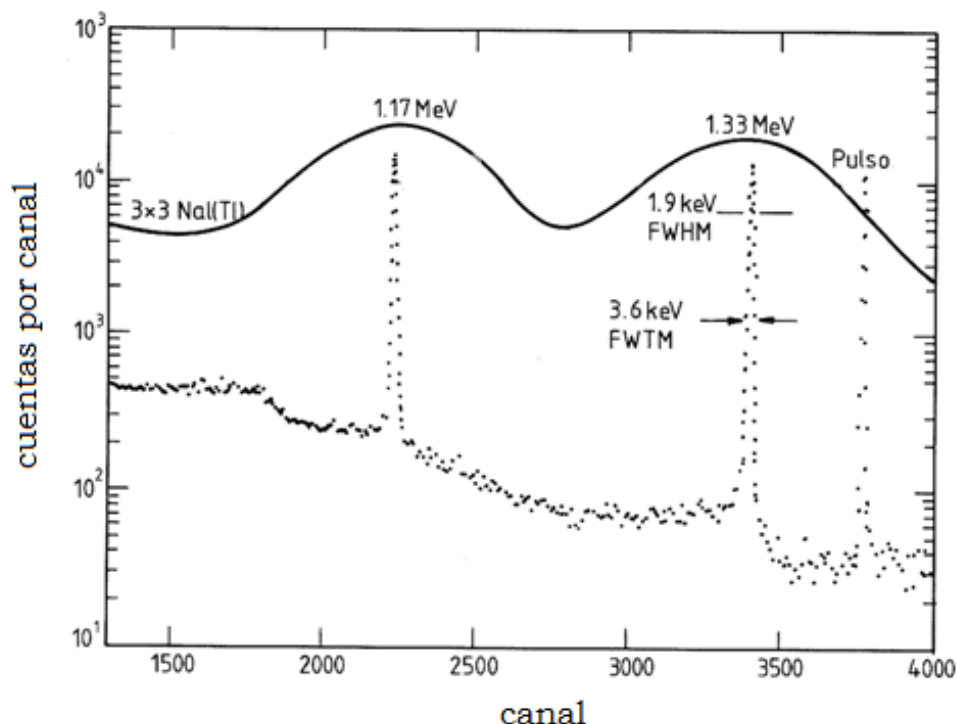
160 eV, pero es posible llegar a mejores resoluciones, especialmente para detectores de poca superficie.

Actualmente, la línea de micro-haz externo del CMAM cuenta con dos detectores de rayos X de la marca Gresham<sup>16</sup> (Figura 7). También se describe un detector de la firma Canberra<sup>17</sup> utilizado en los primeros trabajos de la línea:

- Gresham (SIRIUS 10/Be): Detector Si(Li) de 10 mm<sup>2</sup> de área activa. Posee una ventana de entrada de Be muy fina (8 µm) y se utiliza para la detección de los elementos ligeros (desde el Na). Se encuentra situado a la izquierda del eje de la línea y dispone de un sistema para la introducción de un flujo de He. Se le conoce como *Gr-10*.
- Gresham (SIRIUS 80/Be): Detector Si(Li) de 80 mm<sup>2</sup> de área activa. Posee una ventana de Be de 12 µm y se utiliza para la detección de los elementos traza. Esta situado a la derecha del eje de la línea y cuenta con un soporte que permite interponer un filtro para absorber los rayos X no deseados. Se le llama *Gr-80*.
- Canberra (GUL0035P): Detector de tipo Ultra LGe (Low energy Germanium) con cristal de Ge de 5 mm de espesor, área activa de 30 mm<sup>2</sup> y diámetro de 6.2 mm, y ventana de Be de 0.025 mm de espesor. Se encontraba situado en la posición que hoy en día ocupa el detector Gr-10. De una forma abreviada, éste detector se conoce como *Cn-LGe*.

#### *Detector de rayos gamma*

Para la detección de rayos gamma, generalmente se utilizan detectores semiconductores de germanio (Ge(Li)). Sus cristales de grandes diámetros aumentan el ángulo sólido de detección y por ende, el número de rayos gamma detectados, tienen una buena resolución aunque su eficiencia es baja. En casos especiales en los que no se requiera mucha resolución en energía pero si alta eficiencia, se pueden usar detectores de centelleo de NaI dopados con Tl, o detectores de germanato de bismuto (Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, llamados BGO). A modo de ejemplo, en la Figura 9 se muestra el espectro de desintegración del <sup>60</sup>Co tomado con los detectores NaI y Ge(Li).



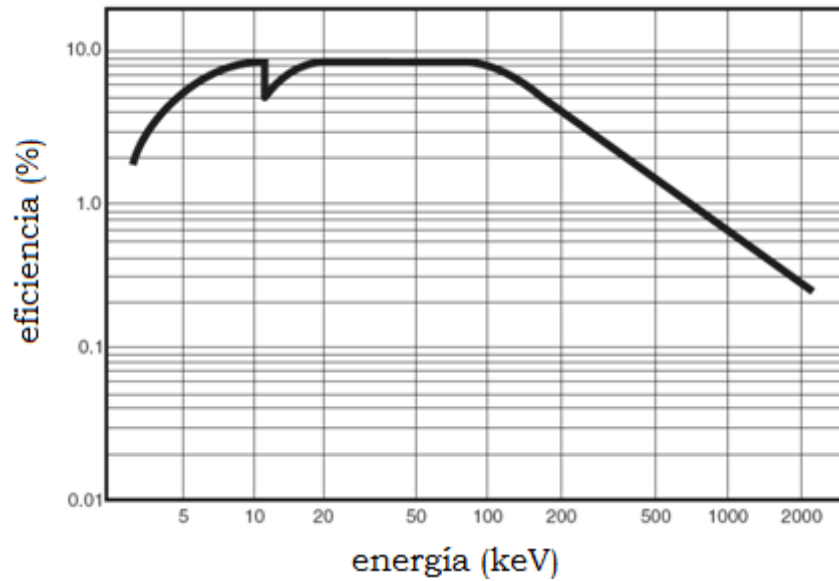
**Figura 9.** Comparación entre la resolución y la eficiencia de los detectores NaI y Ge(Li) en el espectro<sup>18</sup> de desintegración del  $^{60}\text{Co}$ . La línea continua representa el espectro obtenido con el detector NaI y los puntos al detector Ge(Li).

Por otro lado, si lo que se busca es muy buena resolución es posible utilizar detectores intrínsecos de germanio (IG) pero tienen muy mala eficiencia.

Los detectores de rayos gamma tienen un procedimiento de detección similar a los de rayos X pero en este caso, el material del cristal semiconductor es diferente.

En el CMAM se utiliza un detector de Ge para la detección de los rayos gamma y, en una de las aplicaciones presentadas, se utilizó un detector BGO facilitado por el C2RMF:

- Canberra (GR3520): Detector de Ge de 61 mm de diámetro, de tipo REGe (Reverse-Electrode Ge), con ventana de Be de 0.5 mm. En la Figura 10 se muestra la curva de eficiencia de este detector, cuyo intervalo trabajo cubre desde 5 keV hasta 10 MeV. Este detector se conoce como *Cn-REGe* y se sitúa a  $90^\circ$  a la derecha del eje de la línea.



**Figura 10.** Curva de eficiencia absoluta típica para un detector REGe<sup>19</sup>.

- BGO (2223): Detector con cristal de germanato de bismuto de 76 mm de diámetro por 76 mm de altura, con ventana de aluminio de 0.5 mm, conocido como *BGO*. Se posiciona sobre el eje del haz de iones (justo detrás de la muestra), con lo cual se obtiene un ángulo sólido máximo para la detección.

#### *Detector RBS*

Cuando una partícula cargada atraviesa la zona de carga espacial del diodo Shockley que forma el detector de partículas, crea pares electrón-hueco que son colectados por la tensión aplicada, produciendo un pulso. Si el espesor de esta zona es suficiente, toda la energía cinética de la partícula se convertirá en excitaciones electrón-hueco. La altura del pulso resultante es proporcional a la energía de la partícula.

La línea del micro-haz externo del CMAM cuenta con un detector de partículas de 50 mm<sup>2</sup> de área activa, que se posiciona debajo del tubo de salida del haz. Al detector se le ha adaptado un sistema para la introducción de flujo de He. Este detector se conoce como *RBS-50*.

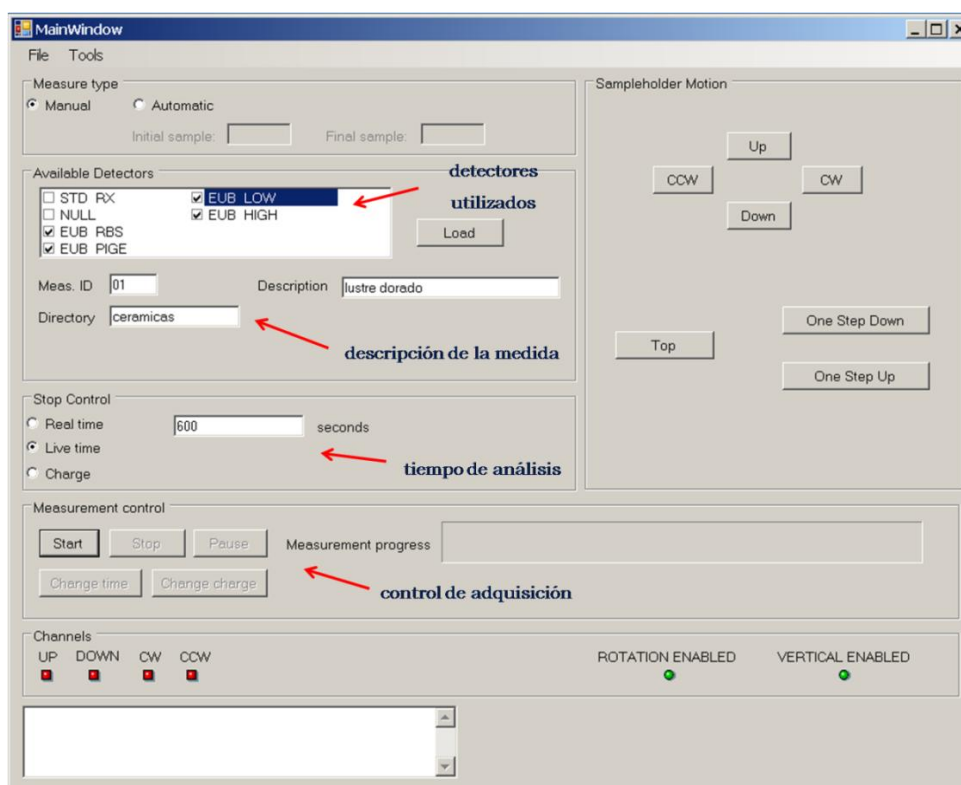
En los próximos capítulos se describirá el sistema experimental en base al resumen del sistema de detección que se muestra en la Tabla 1.

<b>detector</b>	<b>flujo de He</b>	<b>filtro</b>	<b>finalidad</b>
Gr-10	Si	No	rayos X (elementos ligeros)
Gr-80	No	Si	rayos X (elementos traza)
Cn-LEGe	No	No	rayos X o rayos gamma
Cn-REGe	No	No	rayos gamma elementos ligeros
BGO	No	No	rayos gamma elementos ligeros
RBS-50	Si	No	partículas

**Tabla 1.** Resumen general de las condiciones en las que se utilizaron los detectores en la línea del micro-haz externo del CMAM.

- *Adquisición de datos*

Los espectros se recogen utilizando el sistema de adquisición Genie 2000<sup>17</sup>. Actualmente, el CMAM con ayuda de la compañía VOLATT<sup>20</sup>, ha diseñado el programa GONITROL en base al sistema Genie 2000, con el objetivo de facilitar el control del experimento. En la línea del micro-haz externo este programa se utiliza para la adquisición y el registro simultáneo de los espectros de rayos X, rayos gamma y partículas. En un futuro se planea incluir en GONITROL el control del flujo de He, del láser y la fibra óptica.



**Figura 11.** Carátula del sistema de adquisición GONITROL.



- *Análisis de datos*

En función de la técnica empleada, los procedimientos seguidos para el análisis de los resultados fueron:

- La determinación de la composición elemental y/o en óxido de las muestras medidas con la técnica PIXE, se ha realizado con el programa de análisis GUPIX (sección 1.1.5 del capítulo I).
- El análisis cuantitativo de los resultados obtenidos por PIGE, se ha realizado utilizando la ecuación 1.37, determinando el área sobre la curva de los picos de interés, mediante el programa PlotAndROI<sup>21</sup>.
- La información cuantitativa por RBS sobre la composición elemental de las muestras y su distribución en profundidad, se ha determinado haciendo uso del programa de simulación de espectros RBS, SIMNRA<sup>22</sup> (sección 1.3.3 del capítulo I).

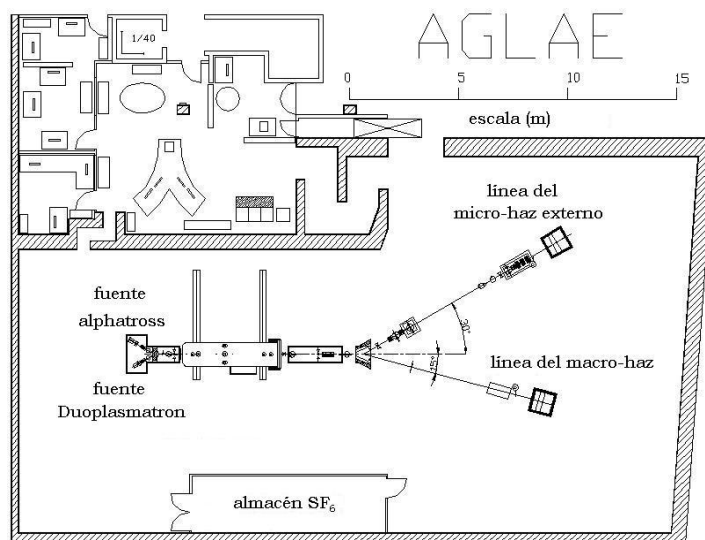
## 2. Acelerador Tándem de 2MV en el C2RMF

Desde 1988, el Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF) está dotado de un acelerador electrostático de partículas Tándem Pelletron de 2 MV de la compañía National Electrostatic Corporation (NEC)<sup>23</sup> denominado Accélérateur Grand Louvre pour l'Analyse Élémentaire (AGLAE, Figura 12 )<sup>24,25</sup>.



**Figura 12.** Fotografía del acelerador AGLAE.

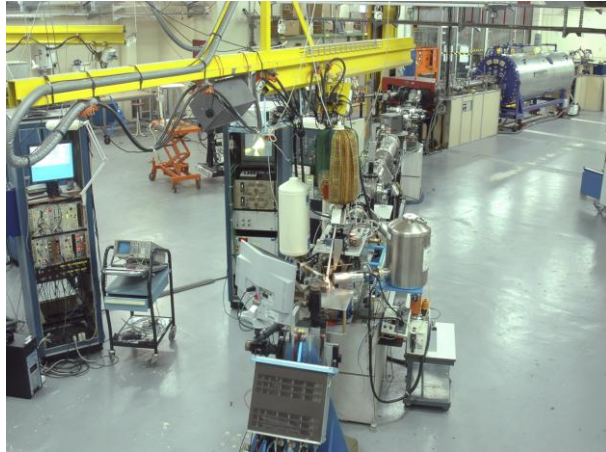
El acelerador AGLAE está provisto de dos fuentes, una de radiofrecuencia, utilizada para producir los iones de  $^4\text{He}$  y  $^3\text{He}$  y una fuente Duoplasmatron para los iones de hidrogeno  $^1\text{H}$  y deuterio. Está dotado de dos líneas experimentales: PIXE en vacío y micro-haz externo. Ésta última, es la más desarrollada y utilizada, y es la que se ha empleado en el presente trabajo.



**Figura 13.** Plano del acelerador en AGLAE con las dos líneas de experimentación.

## 2.1 Línea del micro-haz externo en AGLAE

La línea del micro-haz externo en AGLAE (Figura 14), ha sido detallada en un gran número de publicaciones<sup>24,26,27,28,29,30,31,32,33,34</sup> por lo tanto, en el presente trabajo se hará sólo una descripción general.



**Figura 14.** Fotografía de la línea del micro-haz externo en AGLAE.

### 2.1.1 Sistema de focalización

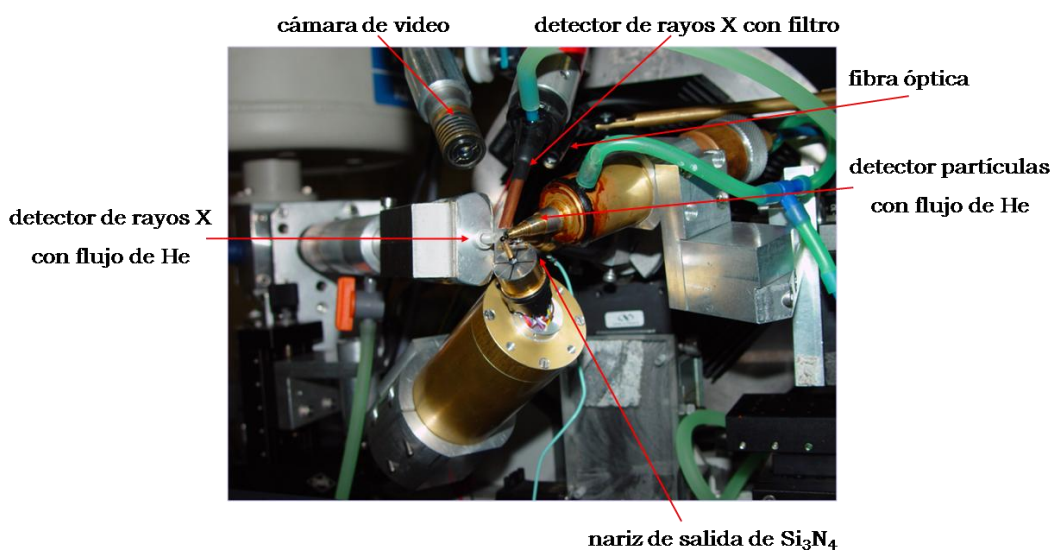
El sistema de focalización de la línea de micro-haz de AGLAE consta de una lámina de tantalio con un orificio de 2 mm, dos rendijas de colimación *OM-10* de la compañía Oxford Microbeam Ltd, separadas a una distancia de 5.75 m y un triplete de cuadrupolos electromagnéticos *OM-150* de la compañía Oxford Microbeam Ltd (Figura 15).



**Figura 15.** Fotografía de los cuadrupolos de la línea del micro-haz externo en AGLAE.

### 2.1.2 Sistema de posicionamiento de la muestra

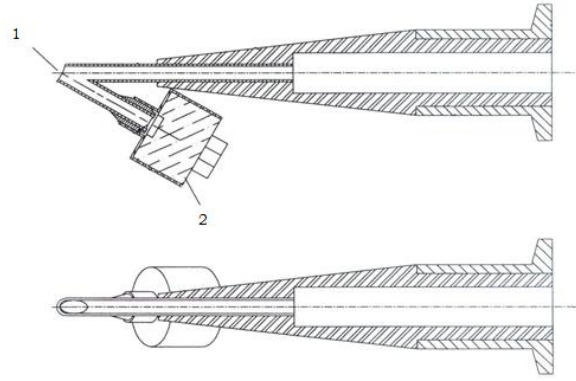
La muestra a analizar se sitúa sin ningún tratamiento previo a 3 mm frente al haz de iones en una mesa con movimientos en el eje X, Y y Z de control remoto con una precisión de  $\sim 1 \mu\text{m}$ . El posicionamiento del objeto en el haz de partículas se realiza con la ayuda de una cámara de video de 8 mm de diámetro colocada entre los detectores y de un láser acoplado dentro de la línea, que viaja en la misma dirección de salida del haz de partículas (Figura 16).



**Figura 16.** Fotografía del sistema de posicionamiento y detección (sección 3.1.4) en la línea del micro-haz externo en AGLAE.

### 2.1.3 Sistema de salida del haz

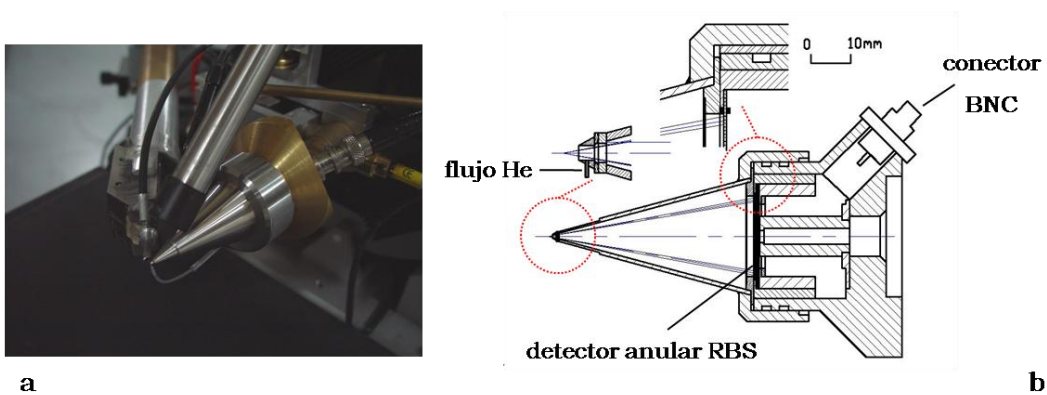
El tubo de salida en la línea del micro-haz externo de AGLAE se encuentra a 160 mm del último cuadrupolo de focalización y consiste en una nariz cónica de 120 mm de longitud. Con el objetivo de que el haz pase por el centro de la ventana de salida, se ha adaptado un montaje micrométrico en la dirección  $x$  e  $y$  que permite un posicionamiento de alta precisión. El haz de iones producido sale al aire al atravesar una ventana de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de  $0.1 \mu\text{m}$  de espesor que aísla el vacío de la línea. En la Figura 17, se muestra un diagrama de la sección transversal de la nariz de salida utilizada hasta principios del año 2008 en la línea del micro-haz externo de AGLAE.



**Figura 17.** Sección transversal de la nariz de salida en la línea del micro-haz externo de AGLAE<sup>12</sup>: (1) ventana de salida de 0.1  $\mu\text{m}$  de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a  $45^\circ$  con respecto del haz y (2) detector para el control de la dosis irradiada.

Para controlar la dosis de irradiación ((2) de la Figura 17) se detectan los rayos X de Si provenientes de la ventana de salida ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Un factor crítico para la determinación precisa de la dosis es la posición del haz con respecto a la ventana de salida, ya que el halo del haz de partículas puede impactar con la ventana de salida y producir rayos X de Si.

Actualmente se ha instalado una nueva nariz<sup>33</sup> (Figura 18) que contiene un detector anular, que cumple dos funciones: la primera es detectar las partículas retrodispersadas para las medidas RBS, y la otra, es controlar la dosis de irradiación con ayuda un deflector magnético. El procedimiento consiste en deflectar el haz de partículas intermitentemente hacia un material de referencia incluido en el sistema y detectar las partículas retrodispersadas.



**Figura 18.** Fotografía (a) y esquema (b) de la nariz de extracción actual.

### **2.1.4 Sistema de detección**

#### *- Detectores PIXE*

Para la detección de los rayos X en la línea del micro-haz externo de AGLAE, se emplean dos detectores de tipo Si(Li).

- Gresham (10mm<sup>2</sup>): Detector Si(Li) con ventana de 0.3  $\mu\text{m}$  de Moxpek AP3<sup>35</sup> y filtro de 1  $\mu\text{m}$  de C para detener la luz. Se utiliza para la detección de los elementos ligeros (desde el Na), y está situado a 45° a la derecha del eje de la línea. Se ha adaptado un sistema con un imán de 40 mm de largo para desviar los protones retrodispersados (que pueden dañar el detector) y un sistema que introduce un flujo de He.
- Gresham (30mm<sup>2</sup>): Detector Si(Li) con ventana de 6  $\mu\text{m}$  de Be, para la detección de los elementos traza, situado a 45° encima del tubo de salida. Se ha adaptado un soporte que permite interponer un filtro para detener los protones retrodispersados y absorber los rayos X de la matriz.

#### *- Detector PIGE*

La detección de los rayos gamma se realiza con un detector Ortec<sup>36</sup> de tipo High Purity Germanium (HPGe), con cristal de 50 mm de diámetro por 60 mm de largo, situado lo más cerca posible de la muestra.

#### *- Detector RBS*

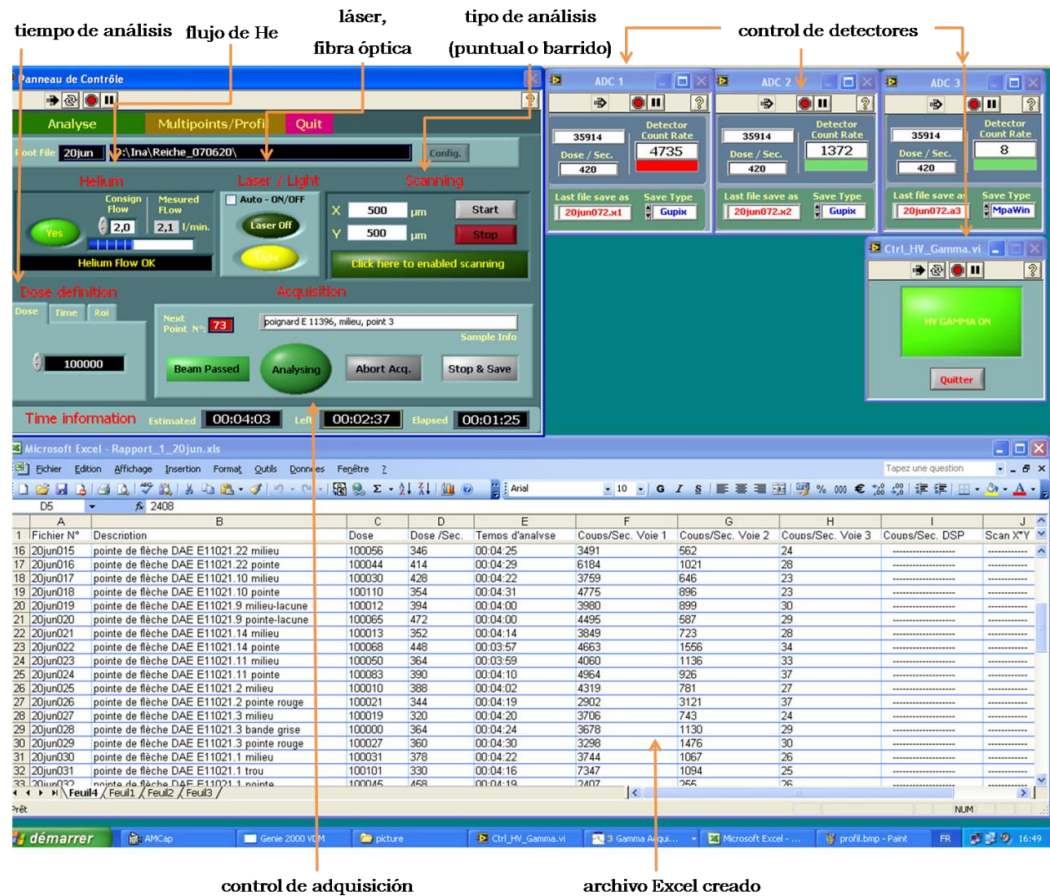
El detector de partículas de 25 mm<sup>2</sup> de área activa se encuentra dentro de una caja cónica sometida a condiciones de vacío primario. La caja está aislada del ambiente por una lámina de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de 100 nm de espesor y se ubica a 3 mm del lugar donde el haz impacta con la muestra. Un flujo de He cubre el camino entre la muestra y el detector.

### **2.1.5 Adquisición y análisis de datos**

Para la adquisición de los espectros se utiliza el programa ORION (diseñado sobre el sistema Genie de Canberra) el cual ha sido realizado y puesto a punto por el personal técnico del laboratorio en AGLAE. El programa



ORION facilita el control del experimento, con la adquisición y registro simultáneo de los cuatro espectros (dos PIXE, uno PIGE y uno RBS), el control del flujo de He, el láser, el tiempo de análisis, el tipo de análisis (puntual o barrido) y la visualización de la imagen de la cámara de vídeo. Además, toma una fotografía del punto de irradiación (Figura 19) al final de cada medida y crea una hoja Excel con la descripción de las condiciones experimentales.



**Figura 19.** Carátula del sistema de adquisición ORION.

El análisis de los datos obtenidos por las técnicas PIXE, PIGE y RBS se realiza en la forma tradicional (sección 2.2.5).

# Bibliografía

- 
- <sup>1</sup> High Voltage Engineering. URL: <http://www.highvolteng.com/>.
- <sup>2</sup> Pascual, C. (2004): «Experimental determination of stopping forces for ions in matter». Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid.
- <sup>3</sup> Climent-Font, A.; Paszti, F.; Garcia, G.; Fernandez-Jimenez, M. T.; Agullo, F. (2004): «First measurements with the Madrid 5 MV tandem accelerator». Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B 219-220: 400-404.
- <sup>4</sup> Enguita, O.; Fernández-Jiménez, M. T.; García, G.; Climent-Font, A.; Calderón, T.; Grime, G. W. (2004): «The new external microbeam facility at the 5 MV Tandetron accelerator laboratory in Madrid: beam characterisation and first results». Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 219 - 220: 384 - 388.
- <sup>5</sup> Middleton, R. (1977): Nuclear Instruments and Methods 141: 373 – 375.
- <sup>6</sup> Moak, C. D.; Banta, H. E.; Thurston, J. N.; Johnson, J.; King, R. F. (1959): Review of Science Instruments 30: 694 – 699.
- <sup>7</sup> Deconninck, G.; Bodart, F. (1979): «New developments in non-vacuum analysis». Nuclear Instruments and Methods 149: 609 – 614
- <sup>8</sup> Williams, E. T. (1984): «PIXE analysis with external beams: systems and applications». Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 3: 211 – 219.
- <sup>9</sup> Panmure Instruments Ltd. URL: <http://www.panmurescientific.com/>.
- <sup>10</sup> Oxford Microbeam Ltd. URL: <http://www.microbeams.co.uk/>
- <sup>11</sup> Grime, G. W.; Abraham, M. H.; Marsh, M. A. (2001): «The new external beam facility of the Oxford scanning proton microprobe». Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 181: 66 – 70.
- <sup>12</sup> Dran, J-C.; Calligaro, T.; Salomon, J. (2000): «Particle Induced X-ray Emission» en Capítulo 6 en Modern Analytical Methods in Art and Archaeology, eds.: E. Ciliberto y G. Spoto, Chemical Analysis Series, Vol 155. New York, John Wiley. pp 135 - 166.
- <sup>13</sup> Chu, W. K.; Mayer, J. W.; Nicolet, M. A. (1978): *Backscattering Spectrometry*. Academic Press, New York, 167.
- <sup>14</sup> Ziegler, J.F.; Biersack, J. P.; Littmark, U. (1985): «The Stopping and Ranges of Ions in Solids». Pergamon Press, New York. <http://www.srim.org>
- <sup>15</sup> Trouslard, Ph. (1995): PYROLE, un logiciel au service des analyses par faisceau d'ions. Rapport CEA-R-5703. ISSN 0429-3460.
- <sup>16</sup> Gresham Scientific Instruments Ltd. URL: <http://www.e2vsi.com/>
- <sup>17</sup> Canberra Industries, Inc., USA. URL: <http://www.canberra.com>.
- <sup>18</sup> Bird, J. R.; Williams, J. S. (1989): «Ion beam Analysis for materials analysis». Academic Press. Australia, 86.
- <sup>19</sup> Canberra Nuclear. Instruments Catalog. Novena edición.
- <sup>20</sup> VOLATT. URL: <http://www.volatt.es/tecnologia.html>
- <sup>21</sup> Programa desarrollado por Laurent Pichon en el C2RMF.
- <sup>22</sup> SIMNRA. Matej Mayer. URL: <http://www.rzg.mpg.de/~mam/>



- <sup>23</sup> National Electrostatic Corporation. URL: <http://www.pelletron.com/>.
- <sup>24</sup> Menu, M.; Calligaro, T.; Salomon, J.; Amsel, G.; Moulin, J. (1990): «The dedicated accelerator-based IBA facility AGLAE at the Louvre». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 45: 610 – 614.
- <sup>25</sup> Amsel, G.; Menu, M.; Moulin, J.; Salomon, J. (1990): «The 2 MV tandem pelletron accelerator of the Louvre Museum». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 45: 296 – 301.
- <sup>26</sup> Calligaro, T.; MacArthur, J.D.; Salomon, J. (1996): «An improved experimental setup for the simultaneous PIXE analysis of heavy and light elements with a 3 MeV proton external beam». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 109 – 110: 125 – 128.
- <sup>27</sup> Calligaro, T.; Dran, J.-C.; Hamon, H.; Moignard, B.; Salomon, J. (1998): «An external milli-beam for archaeometric applications on the AGLAE IBA facility of the Louvre museum». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 136-138: 339 - 343.
- <sup>28</sup> Kusko, B. H.; Menu, M.; Calligaro, T.; Salomon, J. (1990): «PIXE at the Louvre Museum». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 49: 288 – 292.
- <sup>29</sup> Calligaro, T.; Dran, J.-C.; Ioannidou, E.; Moignard, B.; Pichon, L.; Salomon, J. (2000): «Development of an external beam nuclear microprobe on the AGLAE facility of the Louvre museum». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 161 - 163: 328 - 333.
- <sup>30</sup> Calligaro, T.; Castaing, J.; Dran, J. C.; Moignard, B.; Pivin, J. C.; Prasad, G. V. R.; Salomon, J.; Walter, Ph. (2001): «ERDA with an external helium ion micro-beam: Advantages and potential applications». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 181: 180 – 185.
- <sup>31</sup> Lövestam, N. E. G.; Calligaro, T.; Duval, A.; Salomon, J. (1993): «The AGLAE scanning nuclear microprobe setup». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 77: 66 – 70.
- <sup>32</sup> Dran, J.C.; Salomon, J.; Calligaro, T.; Walter, Ph. (2004): «Ion beam analysis of art works: 14 years of use in the Louvre». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 219 – 220: 7 – 15.
- <sup>33</sup> Mathis, F.; Moignard, B.; Pichon, L.; Dubreuil, O.; Salomon, J. (2005): «Coupled PIXE and RBS using a 6 MeV  $^4\text{He}^{2+}$  external beam: A new experimental device for particle detection and dose monitoring». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 240: 532 – 538.
- <sup>34</sup> Salomon, J.; Dran, J. C.; Guillou, T.; Moignard, B.; Pichon, L.; Walter, Ph.; Mathis, F. (2008): «Present and future role of ion beam analysis in the study of cultural heritage materials: The example of the AGLAE facility». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 266: 2273 – 2278.
- <sup>35</sup> Moxtek, Inc. URL: <http://www.moxtek.com/>
- <sup>36</sup> Ortec®. URL: <http://www.ortec-online.com/>

---

## CAPÍTULO III

### *Aplicaciones de las técnicas IBA*

---

*Los objetos del patrimonio histórico y cultural, poseen un valor intrínseco incalculable. Este hecho, hace necesario recurrir a métodos analíticos no invasivos (sin toma de muestra ni desmontaje de piezas) y en lo posible, no destructivos (que no dañen los objetos ni dejen marcas). Por ello, las técnicas IBA se han venido aplicando al campo del arte y la arqueometría de forma asidua.*

*Las técnicas con haces de iones por medio de la determinación de los elementos químicos presentes en el objeto y en algunos casos, conociendo su distribución en profundidad, brindan la posibilidad de identificar los materiales que los componen, de determinar las técnicas de fabricación utilizadas por los artesanos y de precisar la proveniencia geográfica de las materias primas empleadas. En el presente capítulo estas técnicas de análisis se han aplicado para el estudio de vidrios antiguos, cerámicas de lustre y zafiros tratados con berilio.*



## **Contenido**

1. Introducción.....	125
2. Vidrios.....	127
2.1 El vidrio en la antigüedad .....	127
2.2 Evolución del vidrio.....	133
2.3 Deterioración de vidrios antiguos .....	135
2.4 Análisis de vidrios antiguos con técnicas IBA .....	135
2.5 Vidrios de Duratón, Segovia .....	136
2.6 Montaje experimental.....	139
2.7 Resultados y discusión.....	140
2.8 Conclusiones .....	152
3. Lustre metálico.....	153
3.1 Muestras de cerámicas islámicas del Museo de Ashmolean.....	155
3.2 Montaje experimental.....	156
3.3 Resultados y discusión.....	158
3.4 Conclusiones .....	167
4. Zafiros.....	169
4.1 Alteración de zafiros naturales .....	169
4.2 Detección de zafiros tratados con la técnica PIGE .....	170
4.3 Zafiros tratados con berilio.....	173
4.4 Montaje experimental.....	174
4.5 Resultados y discusión.....	177
4.6 Conclusiones .....	179
Bibliografía .....	181

---

# 1. Introducción

De manera general, los estudios arqueométricos se realizan con el objetivo de identificar los materiales, la proveniencia y las técnicas de fabricación con la cual fueron hechos los objetos.

La *identificación de materiales* es primordial en los estudios de interés artístico, ya que proporciona información acerca del uso de los materiales en la antigüedad, la tecnología y habilidades de fabricación e incluso, según los resultados del análisis, la posible autenticación del objeto.

La gran versatilidad de las técnicas con haces de iones y en particular su alta sensibilidad, facilitan el estudio de la *proveniencia* de objetos por medio de la detección de los elementos químicos presentes a nivel de traza\*. Tras la cuantificación de estos elementos, los resultados se comparan con muestras de diferentes yacimientos bien definidos, o bases de datos haciendo uso de métodos estadísticos multivariantes. Los elementos traza se utilizan frecuentemente para identificar rutas antiguas y establecer nexos entre poblaciones. Entre los materiales estudiados con este objetivo, se pueden citar obsidianas<sup>1</sup>, esmeraldas<sup>2,3,4</sup> y cerámicas<sup>5</sup>, entre otros.

La interpretación adecuada de los resultados analíticos, permite entender los trabajos de los artesanos antiguos y por ende, las técnicas de fabricación aplicadas. Además, es posible detectar falsificaciones, reparaciones u ornamentos añadidos a las piezas originales<sup>6,7</sup>.

Si bien es cierto que hoy en día son muchos los materiales que se han estudiado en el área de la arqueometría utilizando las técnicas IBA (Tabla 1), en el Centro de Micro-Análisis de Materiales de la Universidad Autónoma de Madrid, éste es un campo relativamente reciente.

---

\* presentes en un material en concentraciones muy bajas (menos de 0.1%) y que son característicos del lugar de origen.

<b><i>objetos artístico o arqueológico</i></b>	<b><i>material de interés</i></b>	<b><i>ref.</i></b>
papiro antiguo	tinta	8
murales mayas	pigmento azul	9
cerámicas del siglo XV	lustre metálico	10
estatua antigua, gemas de Torredonjimeno	gemas	11,12
tesoro Torredonjimeno	metales dorados	13
cerámica y vidrios del siglo XVIII y XIX	cerámica y vidrios	14
momia egipcia antigua y hombre moderno	huesos	15

**Tabla 1.** Ejemplos de materiales analizados por técnicas IBA.

En el presente capítulo se muestran tres aplicaciones de las técnicas IBA. En la primera sección, las técnicas PIXE y PIGE son aplicadas al estudio de vidrios antiguos, provenientes de un yacimiento conocido como los Mercados de Duratón en la provincia de Segovia, en España, con el objetivo de determinar su composición química. Con ésta información se han establecido las materias primas utilizadas, la tecnología y con ello se ha deducido el período de producción de los vidrios.

La segunda aplicación está dedicada al estudio del lustre en cerámicas. El lustre es una capa formada por nanopartículas de Ag y/o Cu embebidas en una matriz amorfa basada en sílice. Por medio de la técnica RBS se ha determinado el espesor y la composición en profundidad de las capas de lustre con el objetivo de comprender los factores que indican la presencia del brillo metálico en las cerámicas.

Como último ejemplo, se utiliza la técnica PIGE, en particular la reacción nuclear del Be con partículas alfa ( ${}^9\text{Be}(\alpha, n\gamma){}^{12}\text{C}$ ) para la identificación de zafiros ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) tratados con berilio. La finalidad de esta aplicación es la autenticación de zafiros que, al ser dopados con berilio pueden cambiar su apariencia óptica y aumentar su valor económico.



## 2. Vidrios

Los vidrios son sustancias termodinámicamente inestables, estructuralmente desordenadas, químicamente complejas y heterogéneas, y de propiedades y aplicaciones tecnológicas muy diversas. El hecho de que los vidrios no se sometan a leyes cristalográficas y no se ajusten a compromisos estequiométricos definidos permite calificar al estado vítreo como un estado excepcional de la materia. Se definen como sólidos amorfos formados a partir de compuestos inorgánicos que se encuentran fundamentalmente en estado vitroidal. Pueden ser incoloros o coloreados, transparentes u opalizados por la presencia de partículas extrañas<sup>16</sup>.

### 2.1 El vidrio en la antigüedad

En sus inicios, y hasta mediados del Neolítico, la obsidiana fue el único material vítreo, de origen natural, usado por los seres humanos. Aunque existen varias versiones acerca de la invención del vidrio artificial, la más aceptada es que este acontecimiento tuvo lugar entre finales del período Neolítico (alrededor del año 3500 a. C) en el Oriente Próximo (dos milenios antes que en Egipto) y los comienzos de la Edad de Bronce, coincidiendo con la iniciación de la metalurgia<sup>17,18</sup>.

Según los relatos antiguos, el vidrio artificial se obtenía fundiendo una mezcla de tres ingredientes: arena o gujarros de cuarzo aplastados, un agente fundente que puede ser natrón (compuesto por bicarbonato y carbonato de sodio hidratado,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{HNaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) o cenizas de plantas y cal ( $\text{CaO}$ ). El primero de ellos, hoy en día conocido como *vitrificante*, es el componente mayoritario del vidrio y su contenido determina la estabilidad del material resultante; el *fundente* disminuye el punto de fusión de la mezcla y alarga el tiempo de maleabilidad del vidrio y finalmente, la cal actúa como un *estabilizante* mejorando la estabilidad química del material.

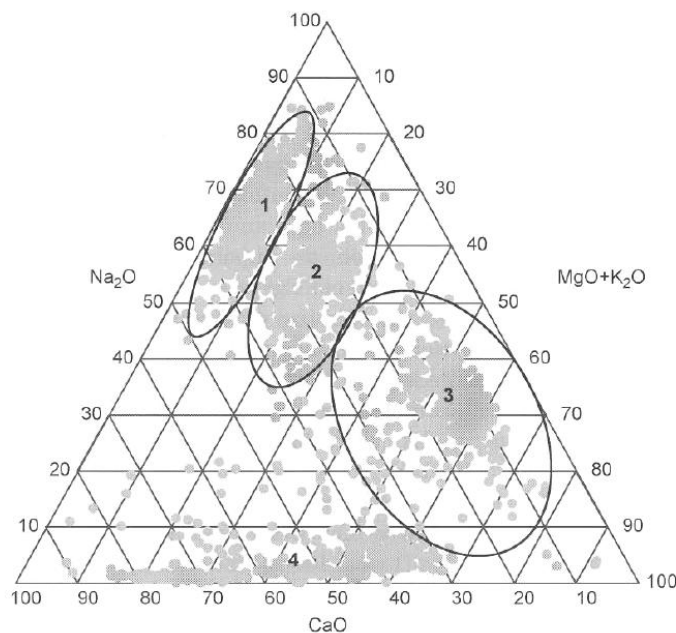
### 2.1.1 Vitrificante

Las arenas empleadas para la fabricación de vidrios de silicatos, son arenas compuestas principalmente por sílice (dióxido de silicio,  $\text{SiO}_2$ ) en forma de pequeños granos de cuarzo, y constituyen su materia prima principal. Sin embargo, debido a las impurezas de algunas arenas, son relativamente pocas las arenas idóneas para la obtención de este material. En vidrios especiales se emplea cuarzo puro molido que carece de impurezas y es casi incoloro. Casi todas las arenas están más o menos contaminadas por pequeñas cantidades de compuestos químicos que pueden dar un color al vidrio. Por ejemplo, el óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) produce una coloración amarillenta cuando el vidrio se funde en atmósfera oxidante o verdosa si se funde en condiciones reductoras. En la arena pueden encontrarse minerales como la alúmina y el carbonato de calcio (procedente de piedra de caliza erosionada, fragmentos de conchas o de corales), hematita, ilmenita, feldespato, caolín y otros minerales de la arcilla<sup>19</sup>. Otra fuente ocasional de sílice fueron rocas molidas o guijarros.

### 2.1.2 Fundentes

#### - *Sódico-cálcico con cenizas de plantas*

El ingrediente alcalino utilizado inicialmente en la producción del vidrio fueron las cenizas de plantas halófitas del tipo *Salicornia* o *Salsola*, las cuales crecen en los desiertos de Egipto, del Oriente Medio y en ambientes marinos<sup>20</sup>. El tipo de vidrio elaborado con este material se conoce como *sódico-cálcico con cenizas de plantas* (Grupo 2 en la Figura 1); aparece en el Oriente Próximo alrededor del año 1600 a. C y químicamente, es cercano al fabricado a comienzos de la época Medieval<sup>21</sup>. Estos vidrios, fabricados con cenizas de plantas, se caracterizan por un contenido relativamente alto de magnesia ( $\text{MgO}$ ) y potasa ( $\text{K}_2\text{O}$ ), aunque se debe tener en cuenta que estas cenizas poseen una composición muy variada que depende de la especie, el ambiente e incluso de la parte de la planta utilizada<sup>22</sup>. Como es de esperar, este producto vegetal presenta impurezas debido a los elementos que metaboliza.



**Figura 1.** Diagrama ternario de  $\text{Na}_2\text{O} - (\text{MgO} + \text{K}_2\text{O}) - \text{CaO}$  mostrando la clasificación de los principales tipos de vidrios antiguos de acuerdo al ingrediente alcalino utilizado<sup>18</sup>. Grupo 1: vidrio sódico-cálcico con natrón (Edad del Hierro, Alta Edad Media) y vidrios con  $\text{NaCO}_3$  sintético (modernos); Grupo 2: vidrio sódico-cálcico con cenizas de plantas (mediados y finales de la Edad de Bronce en Egipto, Micenas y Mesopotamia, y períodos medievales tempranos); Grupo 3: vidrios sódico-potásicos por mezcla (finales de la Edad de Bronce) y Grupo 4: potásico-cálcico con cenizas de plantas de bosque (Período Medieval tardío). Las composiciones han sido determinadas por la técnica LA-ICP-MS (Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)<sup>23</sup>

- *Sódico-potásico por mezcla*

Al final de la Edad de Bronce en Europa aparece un nuevo tipo de vidrio conocido como *sódico-potásico por mezcla* (Grupo 3 en la Figura 1), con altos contenidos de óxido de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) y de potasio ( $\text{K}_2\text{O}$ ), bajos niveles de cal y magnesia, y composiciones de sílice entre 73 y 76%. En esta misma época también se siguen encontrando vidrios sódico-cálcicos con cenizas de plantas. Al final de este período, ambos tipos de vidrios desaparecen para darle paso a los vidrios *sódico-cálcicos con natrón* (Grupo 1 en la Figura 1).

- *Sódico-cálcicos con natrón*

Al comienzo de la Edad de Hierro ocurre un cambio en la composición química de los vidrios caracterizada por los bajos niveles de potasa y magnesia (Tabla 2), y contenidos promedios de 73% de  $\text{SiO}_2$ , 23% de  $\text{Na}_2\text{O}$  y

5% de CaO. En este caso, el ingrediente alcalino utilizado era el natrón, carbonato sódico extraído de depósitos naturales (como el localizado en Uadi Natrun en Egipto, el cual le dio su nombre al natrón), o el mineral trona ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{HNaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )<sup>†</sup>. La utilización de vidrios sódico-cálcicos con natrón predominó en las regiones del Mediterráneo y el Oeste de Europa desde mediados del primer milenio a. C hasta el siglo VIII d. C<sup>24</sup>.

<i><b>tipo de vidrio</b></i>	<i><b>Na<sub>2</sub>O (%)</b></i>	<i><b>K<sub>2</sub>O (%)</b></i>	<i><b>CaO (%)</b></i>	<i><b>MgO (%)</b></i>
sódico-cálcico con cenizas de plantas	12 – 18	> 1.5 y <MgO	4 - 9	>1.5 y > K <sub>2</sub> O
sódico-cálcicos con natrón	12 - 23	<1.5	4 - 9	<1.5
sódico-potásico por mezcla	4 – 12	4 – 13 ( $\geq \text{Na}_2\text{O}$ )	2 – 4	<0.5

**Tabla 2.** Composición de óxido de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), óxido de potasio ( $\text{K}_2\text{O}$ ), cal ( $\text{CaO}$ ) y magnesia ( $\text{MgO}$ ) para los tres principales grupos de vidrios sódicos encontrados en cuentas del período Protohistórico<sup>18</sup>.

De acuerdo a la Tabla 2, tanto los vidrios fabricados con natrón como aquellos hechos con cenizas de *Salicornia*, presentan un alto contenido de sodio, pero es posible diferenciarlos de acuerdo a la cantidad de  $\text{K}_2\text{O}$  y  $\text{MgO}$ . Así, cuando un vidrio posee un porcentaje menor del 1.5% de cada uno de estos óxidos corresponde a un vidrio fabricado con natrón, mientras que contenidos mayores a ese valor se refieren a vidrios producidos con cenizas de *Salicornia*<sup>22</sup>.

- *Potásico-cálcicos con plantas de madera*

Los vidrios con alto contenido de potasio, conocidos como *potásico-cálcicos con plantas de madera* se comienzan a producir a partir de la época medieval tardía, después del siglo X, con cenizas de roble, haya, abedul y helechos<sup>18</sup>. En los países del centro y norte de Europa, los talleres de producción de vidrio se localizaron en zonas boscosas, en busca de la abundancia de la madera como combustible. Debido a su situación geográfica, no tenían acceso a las plantas mediterráneas cuyas cenizas eran ricas en sodio. Por esta razón, tuvieron la idea de utilizar las cenizas de las plantas locales (helechos y madera de haya), muy ricas en  $\text{K}_2\text{CO}_3$  por lo que

<sup>†</sup> Se utilizará el *natrón* como término general de carbonato sódico natural (natrón o trona).

a partir de este momento la mayor parte del vidrio utilizado es de naturaleza potásico-cálcica. Este tipo de vidrios se alteran fácilmente por los efectos del medio ambiente.

### **2.1.3 Estabilizantes**

La cal pudo haber sido introducida en el vidrio involuntariamente como impureza de la arena (por la presencia de fragmentos de conchas) o de las cenizas de *Salicornia* (las cuales contienen alrededor de 21% de cal)<sup>20</sup>, aunque también se podían adicionar conchas de mar o piedra caliza. Las conchas de mar tienen un alto contenido de aragonito, el cual durante la diagénesis se disuelve y precipita como calcita (mineral característico de la piedra caliza). Estos dos minerales se diferencian en que la primera incorpora fácilmente Sr del agua de mar en composiciones del orden de miles de  $\mu\text{g/g}$  (extrapolado al 100% de  $\text{CaCO}_3$ ), mientras que la piedra caliza, muestra contenidos bajos de estroncio (del orden de centenares de  $\mu\text{g/g}$ )<sup>25,26</sup>.

En los vidrios fabricados con cenizas de plantas se observan concentraciones de estroncio similares a los hechos con natrón y conchas de mar.

### **2.1.4 Aditivos**

Algunos aditivos, sales u óxidos metálicos se agregaban intencionalmente con el fin de cambiar las propiedades físicas del vidrio (color, opacidad), aunque la existencia de pequeñas cantidades de impurezas provenientes de las materias primas también influía en el aspecto del material resultante.

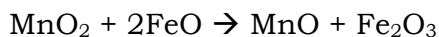
#### *- Colorantes*

El compuesto colorante más frecuente es el óxido de hierro, el cual se encontraba presente como la principal impureza de la arena. Este elemento bajo la forma de iones  $\text{Fe}^{2+}$  otorga una coloración verde al vidrio, mientras que los iones  $\text{Fe}^{3+}$  dan una tonalidad amarilla. Algunos elementos de la primera serie de transición (Mn, Co, y Cu) se añadían en pequeñas cantidades (como derivados de minerales) para dar la coloración deseada al material.

Además de los elementos mencionados, los colores dependían de las materias primas utilizadas, del tiempo y temperatura de fusión y del carácter reductor u oxidante de la atmósfera del horno. Por ejemplo: en una atmósfera oxidante (rica en oxígeno) el cobre forma el óxido de cobre (II) (CuO) obteniendo un color azul transparente, mientras que en una atmósfera reductora se forman cristales de óxido de cobre (I) (Cu<sub>2</sub>O), de coloración roja.

### - *Decolorantes*

Para eliminar las tonalidades verdes que dan las impurezas del óxido de hierro se añadían agentes decolorantes. Entre los siglos VI y II a. C. se recurría al trióxido de antimonio (Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sup>27</sup>. A partir de fines del siglo I d. C. el antimonio comienza a ser reemplazado gradualmente por el dióxido de manganeso (MnO<sub>2</sub>), y fue en el siglo III d. C., cuando lo suplantó definitivamente. El mecanismo de decoloración se basa en una reacción de óxido-reducción. Para el caso particular del MnO<sub>2</sub> conocido como *jabón de vidrieros*: por encima de 600°C éste reacciona con el óxido de hierro (FeO) y produce MnO:



El óxido de manganeso así formado al exponerse de forma continuada a la luz se transforma en Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (color violeta). De ahí que muchos vidrios antiguos decolorados con el jabón de vidrieros tengan una ligera coloración violeta.

### - *Opacificantes*

Los opacificantes utilizados desde la antigüedad fueron óxidos de antimonio, arsénico y estaño. El primero de ellos se utilizó hasta el final del imperio romano, posteriormente se comenzaron a utilizar el de arsénico y finalmente el de estaño.

## 2.2 Evolución del vidrio

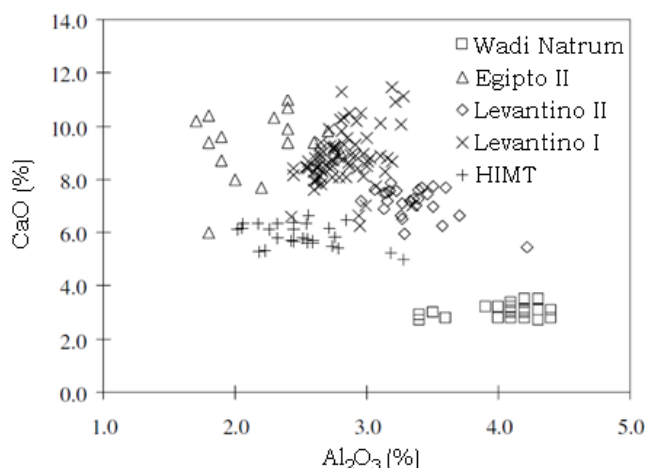
En sus inicios, los primeros objetos de vidrio fueron principalmente cuentas que cumplían una función ornamental. Hasta el final de la Edad de Bronce, el vidrio era privativo de reducidas minorías privilegiadas y se consideraba como un material de alto prestigio e incluso se equiparaba con piedras preciosas (a las que llegó a superar en valor) como el lapislázu.

En la antigüedad, la producción y comercialización de los vidrios en el Mediterráneo se encuentra bien estudiada y documentada. De hecho, se sabe que las pocas fábricas de vidrio existentes se localizaban en Egipto y Palestina, cerca de las fuentes de las materias primas. Allí se generaba un material base o “frita”, que luego era comercializado hacia talleres secundarios en el Mediterráneo, donde se trabajaba el vidrio de acuerdo a los requerimientos del mercado local, para producir los objetos con las formas y colores deseados. En la Tabla 3 se muestran las composiciones típicas de vidrios sódico-cálcicos con natrón de distinta localización.

<b>óxido</b>	<b><i>Levantino II</i> <i>Bet Eli'ezer</i></b>	<b><i>Levantino I</i> <i>Apollonia</i></b>	<b><i>HIMT*</i> <i>Cartago</i></b>	<b><i>Egipto II</i> <i>Ashmunein</i></b>	<b><i>Romanos</i> <i>azul-verdoso</i> <i>Leicester</i></b>
SiO <sub>2</sub>	74.9	70.6	64.8	68.2	70.7
Na <sub>2</sub> O	12.1	15.2	18.7	15.0	18.4
K <sub>2</sub> O	0.46	0.71	0.44	0.2	0.69
CaO	7.16	8.07	5.24	10.8	6.43
MgO	0.63	0.63	1.29	0.5	0.55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.32	3.05	3.18	2.1	2.33
FeO	0.52	0.35	2.07	0.7	0.60
MnO	<0.1	<0.1	2.66	0.2	0.26

**Tabla 3.** Composiciones típicas (en % en peso) de vidrios sódico-cálcicos con natrón en el siglo I d. C de distinta localización<sup>24</sup>. \*HIMT: High Iron Manganese Titanium (Alto Hierro Manganese Titanio).

Para determinar el lugar de fabricación del vidrio, se suele utilizar la relación entre cal y alúmina. La Figura 2 muestra la relación de concentraciones de estos dos compuestos en cinco grupos de producción, datados como del siglo IV al V d. C.



**Figura 2.** Porcentajes de CaO y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para cinco grupos de producción encontrados en el Mediterráneo Oriental entre el siglo IV al V d. C.<sup>24</sup>. Los datos se expresan en % en peso.

En la época romana, el vidrio se fabricó a gran escala y se convirtió en un producto de consumo común. El color, que inicialmente había tenido una fuerte importancia, perdió valor y se optó por la producción de vidrios incoloros utilizando la acción decolorante del óxido de antimonio ( $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ) y de manganeso ( $\text{MnO}_2$ ). La fabricación a mayor escala pudo estar relacionada con el comienzo de la utilización de natrón en la producción de vidrios ya que este mineral además de conseguirse fácilmente, no necesitaba ninguna preparación especial. Así, los vidrios en la época romana se caracterizan por ser del tipo sódico-cálcicos, fabricados con arena y natrón. La alúmina varía entre 2 y 3% para la mayoría de los vidrios romanos de los siglos I y III d. C. Por esta época también se encuentran casos de vidrios al plomo<sup>28</sup>.

Según Plinio<sup>29</sup>, los romanos propagaron la industria vidriera a España y la Galia (Francia)<sup>30</sup>. Durante la dominación romana funcionaron en la Península Ibérica numerosos talleres vidrieros, la mayor parte de ellos se establecieron a lo largo de la costa mediterránea oriental dentro de las actuales provincias de Alicante, Valencia y principalmente en Tarragona. Estos emplazamientos resultaban especialmente favorables por la gran abundancia que existía en aquella región, de plantas del género *Salsola* soda, conocidas en España con el nombre de barrilla, cuyas cenizas, con hasta 40% de carbonato sódico, constituían una de las más importantes materias primas para la fabricación del vidrio. Los principales centros

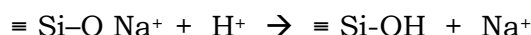


donde se cultivaba esta planta eran Alicante, Almería y Tarragona, que exportaban parte de su producción en competencia con Sidón en el Oriente Próximo<sup>31</sup>.

## 2.3 Deterioración de vidrios antiguos

Los vidrios antiguos procedentes de yacimientos arqueológicos pueden sufrir un proceso de alteración superficial como consecuencia de las condiciones atmosféricas a las que han estado expuestos. La composición química de la superficie del material se puede modificar como resultado de la interacción del agua de lluvia o de la humedad ambiental con el vidrio.

Debido al intercambio con los iones  $H^+$  del ambiente, los elementos alcalinos (sodio o potasio) del vidrio migran hacia el exterior del material. Como resultado, se forma una capa hidratada y una pérdida de Na y K en la superficie<sup>32,33</sup>, mecanismo conocido como lixiviación:



Posteriormente, por la interacción con los componentes del ambiente como el dióxido de carbono ( $CO_2$ ) o dióxido de azufre ( $SO_2$ ), se forma en la superficie una “costra” de calcita ( $CaCO_3$ ) o yeso ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ). Aunque la corrosión del vidrio envuelve reacciones más complejas, en todos los casos se forma una capa superficial rica en grupos  $OH^-$  con espesores en el rango de unos cuantos nanómetros hasta algunos cientos de micrómetros<sup>34</sup>.

## 2.4 Análisis de vidrios antiguos con técnicas IBA

La composición química de un vidrio se puede utilizar como herramienta de datación relativa, de tal forma que puede ayudar a obtener información del origen de los objetos en diferentes períodos de la historia. Las técnicas PIXE y PIGE resultan apropiadas para la determinación de la composición química de los vidrios antiguos<sup>35,36,37,38,39,40</sup>. Con la primera de ellas se detectan tanto los componentes principales (que para este material son los

elementos ligeros), como los elementos traza. La segunda técnica, permite determinar la composición de algunos elementos ligeros como Na, Al y Si por la detección de rayos gamma emitidos, de acuerdo a las reacciones nucleares:  $^{23}\text{Na}(p,p'\gamma)^{23}\text{Na}$  a 440 keV,  $^{27}\text{Al}(p,p'\gamma)^{27}\text{Al}$  a 844 keV y  $^{28}\text{Si}(p,p'\gamma)^{28}\text{Si}$  a 1779 keV, respectivamente.

La técnica PIXE se ha utilizado en el presente estudio para determinar la composición química de vidrios de origen presumiblemente romano, con el objetivo de conocer la tecnología de manufactura y los materiales utilizados.

La técnica PIGE por su parte, se ha empleado para validar los datos obtenidos por PIXE de acuerdo a su contenido de sodio. Si bien es cierto que un haz de protones de 3 MeV penetra aproximadamente 80  $\mu\text{m}$  en un vidrio, los rayos X del Na, al ser muy poco energéticos (1.041 keV) y poseer un alto coeficiente de absorción, provienen solamente de alrededor de las primeras 5  $\mu\text{m}$ . Por lo tanto, en los vidrios alterados por el mecanismo descrito anteriormente, la cuantificación del elemento sodio con la técnica PIXE puede resultar inexacta. Los rayos gamma del Na, son muy energéticos (440 keV) y poco absorbidos, por lo tanto provienen de profundidades mayores y son útiles en la determinación de la concentración de este elemento. De acuerdo a estudios realizados en reproducciones de vidrios alcalinos<sup>41</sup>, si la relación entre el contenido de sodio determinada por PIXE y PIGE ( $[\text{Na}]_{\text{PIXE}}/[\text{Na}]_{\text{PIGE}}$ ) se encuentra entre 0.8 y 1.2, se considera que la medida PIXE es válida, es decir, que no ha sido tomada en una zona de corrosión.

## 2.5 Vidrios de Duratón, Segovia

En este estudio, se han recolectado de la superficie del suelo, fragmentos de vidrios del yacimiento conocido como “Los Mercados de Duratón”<sup>42</sup> situado a pocos kilómetros al Este de Sepúlveda. Actualmente, este lugar es uno de los puntos arqueológicos más interesantes de la Provincia de Segovia y se sabe que fue un núcleo de población de carácter urbano de grandes dimensiones, considerado como el solar de una ciudad romana. En la Figura 3 se muestra una fotografía de una vista general del yacimiento.



**Figura 3.** Vista general del yacimiento de Duratón.

Tras un largo período de penetración romana en los valles de Riaza, Duratón y Eresma, durante la segunda mitad del siglo II a. C se consolidó el poder romano en el territorio con la consecuente romanización de la zona. En el siglo I a. C, el control romano era casi absoluto y la población indígena de la zona alta y media de Duratón se integró en la estructura socio-económica del mundo romano.

Entre los siglos I y II d. C. Duratón alcanzó el estatus de *municipium* y se cree que Los Mercados era el centro político-administrativo del municipio de derecho romano o latino. De esta forma, Duratón sería, entre los siglos I y III d. C., un enclave urbano en el *Conventus Cluniensis*, de la *Provincia Hispania Tarraconensis*, para quedar integrado en la *Diocesis Hispaniae* de la *Praefectura Galliae* a partir de Diocleciano, y así continuaría esta zona hasta el nacimiento del Estado Visigodo en las inmediaciones de Los Mercados, al Oeste de la ciudad de Duratón donde se sitúa una gran necrópolis visigoda.

Las primeras menciones de hallazgos en el área de Duratón se produjeron en el siglo XVI. En 1795 y en los años cuarenta y cincuenta del siglo XX, se realiza una investigación arqueológica centrada en el substrato romano, con el objetivo de recuperar objetos de la antigüedad. Como resultado se encontraron restos de unas posibles termas y de otros edificios de época romana además de mármoles, estatuas, fragmentos de estatuas de bronce (dedos y pie), bronce (fibulas y anillos), esculturas (bóvido, oveja, torso de Apolo), una pequeña ara votiva, monedas, epígrafes y elementos decorativos (fragmentos de mosaicos, terracotas) que actualmente permanecen en el

Museo de Segovia. Estos hallazgos llevaron a la identificación de Los Mercados de Duratón como un enclave antiguo de gran importancia y a asignar a Duratón como la ciudad romana *Confluenta*, mencionada antiguamente por Ptolomeo, hecho confirmado luego en 1915 por el arqueólogo Sentenach y otros investigadores.

Han sido pocos los trabajos de carácter arqueológico y tan sólo se cuenta durante los últimos decenios con pequeños estudios parciales sobre el yacimiento o los materiales recuperados.

### **2.5.1 Descripción de las muestras**

En total, se analizaron 63 fragmentos de vidrio procedentes de las campañas de recolección efectuadas en los años 2001 y 2002, provenientes del yacimiento de Los Mercados de Duratón. Los fragmentos han sido recopilados de niveles revueltos y por lo tanto no es posible realizar una cronología. Algunos vidrios muestran un deterioro ligero, mientras otros presentan costras de corrosión o irisaciones.

En la Tabla 1 del Anexo III se listan los nombres de los fragmentos analizados. El lote de fragmentos analizado incluye vidrios azules, grises, verdes claro, agua marina e incoloros.

#### *- Preparación de las muestras*

Aunque, como ya se ha explicado anteriormente, con este tipo de técnicas normalmente no se requiere ningún tipo de preparación previa de las muestras, teniendo en cuenta que los vidrios antiguos sufren un proceso de degradación superficial, es necesario eliminar la capa de corrosión. Para tal efecto, se pulió una pequeña zona (menos de 1 mm<sup>2</sup>) de las muestras con una lija de carburo de silicio (SiC) de grano fino (4000), con el objetivo de quitar la capa superficial de corrosión del vidrio, y se colocaron en un soporte de poliestireno expandido.

## 2.6 Montaje experimental

Las medidas se hicieron en la línea del micro-haz externo del CMAM con un haz de protones a 3 MeV. La energía con la que los protones llegaron a la muestra, situada a 3 mm de la ventana de salida, fue de aproximadamente 2990 keV. El tiempo de adquisición varió entre 300 y 500 s, para obtener valores de carga entre 2 y 6  $\mu\text{C}$ . En la Figura 4 se muestra una fotografía del montaje en el momento de análisis y en la Tabla 4 se resume el sistema de detección (descrito en la sección 2.2.4 del capítulo II).



**Figura 4.** Fotografía del montaje experimental en el momento de análisis.

<i><b>detector</b></i>	<i><b>flujo He</b></i>	<i><b>filtro</b></i>	<i><b>finalidad</b></i>	<i><b>análisis*</b></i>
Gr-10	Si	No	rayos X (elementos ligeros)	GUPIX
Gr-80	No	Mylar (350 $\mu\text{m}$ )	rayos X (elementos traza)	GUPIX
Cn-REGe	No	No	rayos gamma (Na)	PlotAndROI

**Tabla 4.** Condiciones del experimento en las medidas PIXE-PIGE sobre los vidrios romanos. \*La adquisición de los espectros se realizó con el programa GONITROL.

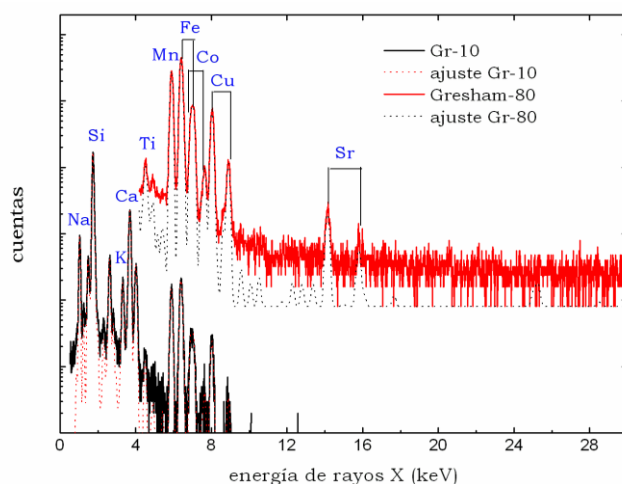
Los materiales de referencia escogidos para el análisis fueron: Brill<sup>41</sup> A, C, y D, BGIRA (British Glass Industry Research Association) N°3 y N°4, y los NIST (National Institute of Standards and Technology)<sup>43</sup> Soda-Lime Container Glass 621, Multicomponent Glass 1412 y Trace elements in Glass Matrix 610.

La cuantificación de cada una de las técnicas se ha realizado de acuerdo al procedimiento descrito en el análisis de datos del capítulo I.

Teniendo en cuenta que se analizó un número alto de fragmentos de vidrio y que las concentraciones determinadas por PIXE mostraron la presencia de una alta cantidad de elementos como componentes del vidrio, fue necesario hacer un análisis estadístico para facilitar la comprensión de los resultados. Para llevar a cabo este análisis se utilizó el programa STATISTICA 7<sup>44</sup>.

## 2.7 Resultados y discusión

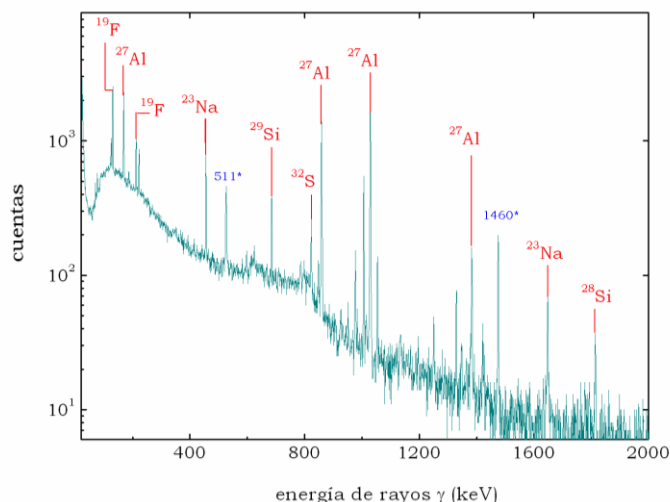
Mediante el análisis por PIXE se detectaron y cuantificaron los elementos mayoritarios y minoritarios, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K y Ca, y los elementos traza, como Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Zr, Sn, Sb y Pb.



**Figura 5.** Espectro PIXE del fragmento *Duratón/21-14/4/9/02* con coloración azul, obtenido con un haz de protones a 2.9 MeV. La línea negra representa el espectro obtenido con el detector Gr-10 de elementos ligeros, con su correspondiente ajuste (en puntos rojos) por GUPIX y la línea roja, el espectro obtenido con el detector Gr-80 de elementos traza, con su ajuste en puntos negros.

En la Figura 5 se muestran los espectros de rayos X obtenidos con los dos detectores para el vidrio azul *Duratón/21-14/4/9/02*. La cuantificación de los elementos ligeros (desde el Na hasta el Ca), en los fragmentos de vidrio se llevó a cabo con el detector Gr-10, mientras que los elementos traza se determinaron con el detector Gr-80.

Con la técnica PIGE se determinó la concentración de sodio con el objetivo de validar los datos obtenidos por PIXE. En la Figura 6 se muestra como ejemplo el espectro PIGE obtenido para la muestra *Duratón/21-14/4/9/02*.



**Figura 6.** Espectro PIGE del fragmento *Duratón/21-14/4/9/02* con coloración azul, obtenido con un haz de protones a 2.9 MeV. Las líneas del Na a 440, 1634 y 1636 keV, del Li a 478 keV, del S a 811 keV, del Al a 844, 1014, 1369 y 1779 keV, del Mg a 1369 keV y del Si a 1779 keV. Picos de desintegración a 511 y 1460 keV ( $^{40}\text{K}$ ).

Para garantizar que las medidas no se han tomado en zonas alteradas superficialmente, se ha determinado la relación entre la composición de  $\text{Na}_2\text{O}$  determinada por PIXE y por PIGE ( $[\text{Na}]_{\text{PIXE}}/[\text{Na}]_{\text{PIGE}}$ ). En el presente estudio se ha ampliado un poco el rango de validez con respecto a la literatura<sup>38,41</sup>, y se ha establecido que dicha relación debe estar entre 0.7 y 1.3. En la Tabla 2 del Anexo III se muestran los valores obtenidos para la composición de  $\text{Na}_2\text{O}$  por las dos técnicas con su correspondiente relación. De acuerdo a estos resultados, las muestras 54, 59, 71, 74, 78, 88 y 91 se encuentran fuera del rango y por lo tanto estos datos han sido rechazados.

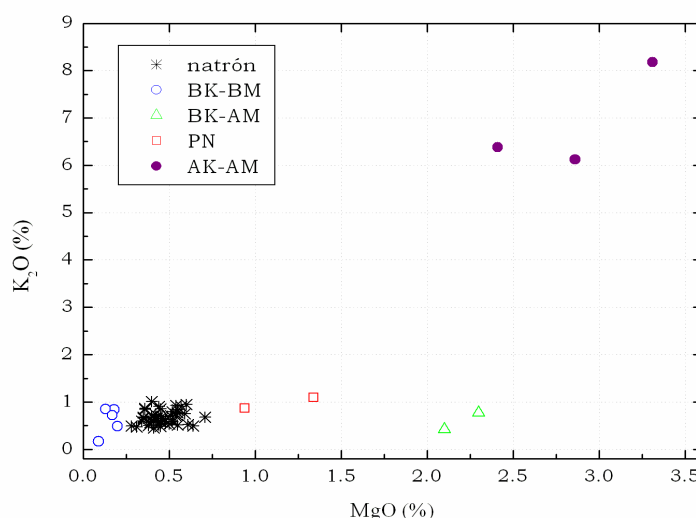
La tabla de resultados con la composición química de los 56 datos válidos para el análisis se muestra en la Tabla 3 y la Tabla 4 del Anexo III; en ella, los elementos se encuentran expresados en su forma de óxidos y los valores en % en peso. Las concentraciones de Rb, Y, Zr y Sn se encuentran por debajo del límite de detección.

En general, en la tabla se observa que los vidrios de Duratón poseen una composición típica de vidrios sódicos, no se advierten cantidades apreciables de elementos cromóforos (a excepción de la muestra 68, único vidrio con alto contenido de  $\text{CoO}$  ( $> 0.1\%$ )) y no presentan porcentajes notables de  $\text{PbO}$ .

Para realizar un estudio comparativo con los datos presentados en la literatura y para una mejor comprensión de los resultados, se analizarán los componentes (fundentes, estabilizantes, vitrificantes, decolorantes y aditivos), y la proveniencia del vidrio por medio de gráficas bi-variables.

- *Tipo de fundente*

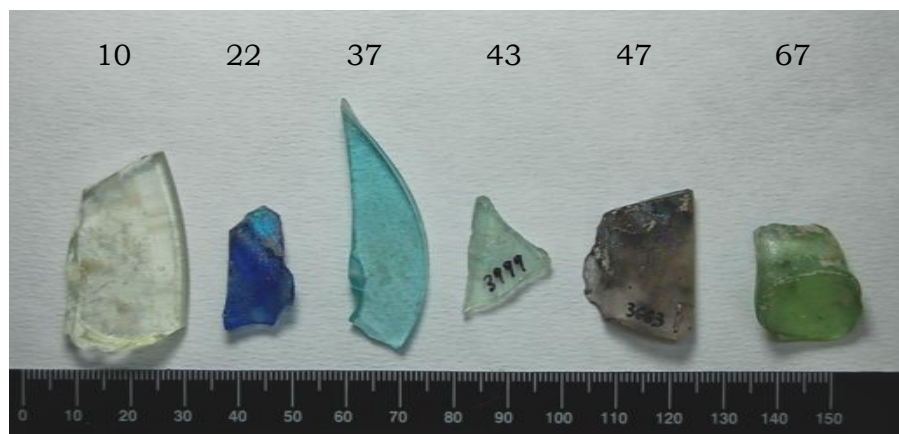
Como se ha dicho anteriormente, los contenidos de  $K_2O$  y  $MgO$  se pueden usar para distinguir los diferentes tipos de fundentes. En la Figura 7 se relaciona la composición de potasa y magnesia en las muestras estudiadas donde se pueden reconocer cinco conjuntos de datos.



**Figura 7.** Composición en % en peso de  $K_2O$  en función de la composición de  $MgO$ . Se distinguen los grupos de natrón (estrellas negras), baja potasa y magnesia (BK-BM) (círculos azules), baja potasa y alta magnesia (BK-AM) (triángulos verdes), alta potasa y magnesia (AK-AM) (puntos púrpura), y el grupo PN que puede ser posiblemente natrón (cuadrados rojos).

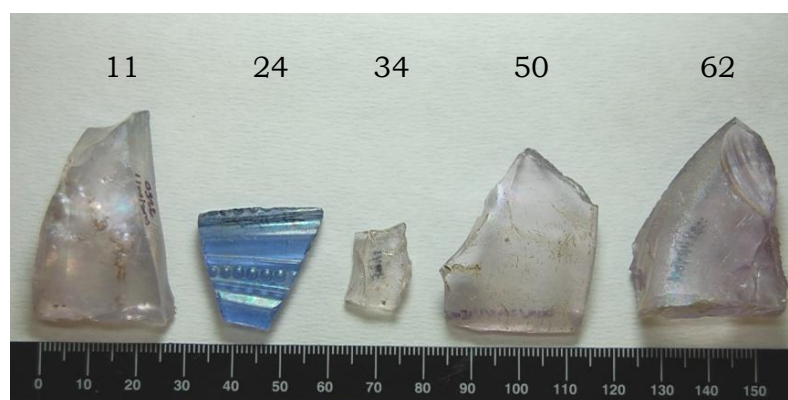
Grupo 1: Natrón (estrellas negras): Grupo principal al cual pertenecen la mayoría de muestras de vidrio (44 del total de 56 datos válidos). Se han nombrado “natrón” por contener valores similares a los fabricados con este mineral, como es de esperar para vidrios de la época Romana.





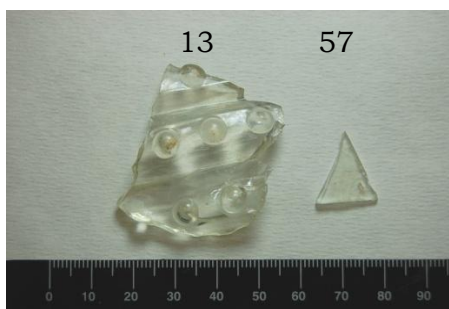
**Figura 8.** Fotografía de algunas muestras pertenecientes al grupo de “natrón”.

Grupo 2: BK-BM (círculos azules): Grupo compuesto por las muestras 11 (violeta), 24 (azul), 34 (violeta), 50 (violeta) y 62 (violeta). Poseen composiciones muy bajas en los óxidos de potasio y magnesio (BK-BM).



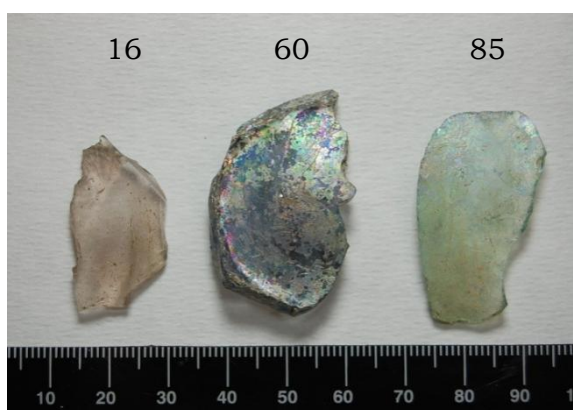
**Figura 9.** Fotografía de las muestras pertenecientes al grupo “BK-BM”.

Grupo 3: BK-AM (triángulos verdes): Las muestras incoloras 13 y 57 componen este grupo. La composición de  $K_2O$  es inferior al 1.5%, pero presenta un contenido alto de  $MgO$  (BK-AM).



**Figura 10.** Fotografía de las muestras pertenecientes al grupo “BK-AM”.

Grupo 4: AK-AM (puntos púrpura): Grupo con niveles elevados de ambos óxidos (AK-AM); lo componen las muestras 16 (incolora), 60 (incoloro-azulado) y 85 (color verde claro).



**Figura 11.** Fotografía de las muestras pertenecientes al grupo “AK-AM”.

Grupo 5: PN (cuadrados rojos): Dos muestras color verde claro pertenecen a este grupo (58 y 64). A este conjunto se le ha llamado como “posible natrón” (PN) ya que, aunque su valor de MgO lo aleja un poco del grupo 1, el contenido de magnesio y potasa es menor a 1.5%.



**Figura 12.** Fotografía de las muestras pertenecientes al grupo “PN”.

Los 5 grupos de datos encontrados en la Figura 7 representan los dos tipos de fundentes utilizados en la fabricación de los vidrios del yacimiento de Duratón y se pueden describir como:

- Vidrios sódico-cálcicos con natrón: Contenidos inferiores a 1.5% en cada uno de los óxidos de potasio y magnesio, sugieren la utilización del mineral natrón como fundente.

De acuerdo a esto, los grupos natrón, PN y BK-BM pueden ser incluidos en este tipo de vidrios.

El grupo BK-AM presenta bajos niveles de potasa, pero tiene la particularidad de tener altos niveles de MgO; esta contribución inusual de magnesio se ha observado en otros estudios<sup>45</sup> de vidrios romanos y sugiere la utilización de dolomita (carbonato doble de calcio y magnesio,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) como materia prima o impureza de la arena.

- Vidrios sódico-cálcicos con cenizas de plantas: Composiciones mayores de 1.5% en los óxidos de potasio y magnesio, siendo el nivel de potasa mayor que el de magnesio, con lo cual se consideran vidrios producidos con cenizas de Salicornia (Tabla 2).

Las tres muestras de la Figura 11 representadas por los puntos púrpura en la Figura 7 pertenecen a este grupo.

La composición promedio de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  y  $\text{MgO}$  de los grupos se muestra en la Tabla 5.

<b>grupos*</b>	<b><math>\text{SiO}_2</math></b>	<b><math>\text{Na}_2\text{O}</math></b>	<b><math>\text{CaO}</math></b>	<b><math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></b>	<b><math>\text{K}_2\text{O}</math></b>	<b><math>\text{MgO}</math></b>
natrón	71.6 (1.7)	14.9 (1.7)	7.0 (0.9)	2.6 (0.3)	0.68 (0.16)	0.50 (0.17)
AK-AM	65.5 (1.1)	9.6 (0.7)	9.5 (1.4)	3.4 (0.5)	6.9 (1.1)	2.9 (0.5)
BK-AM	75 (3)	13.47 (0.15)	6 (3)	1.02 (0.09)	0.59 (0.25)	2.21 (0.13)
BK-BM	75.3 (2.5)	14.9 (1.2)	6.7 (1.4)	1.0 (0.4)	0.6 (0.3)	0.15 (0.04)
PN	68.8 (1.1)	16.7 (0.3)	7.0 (0.4)	2.410 (0.020)	0.98 (0.16)	1.1 (0.3)

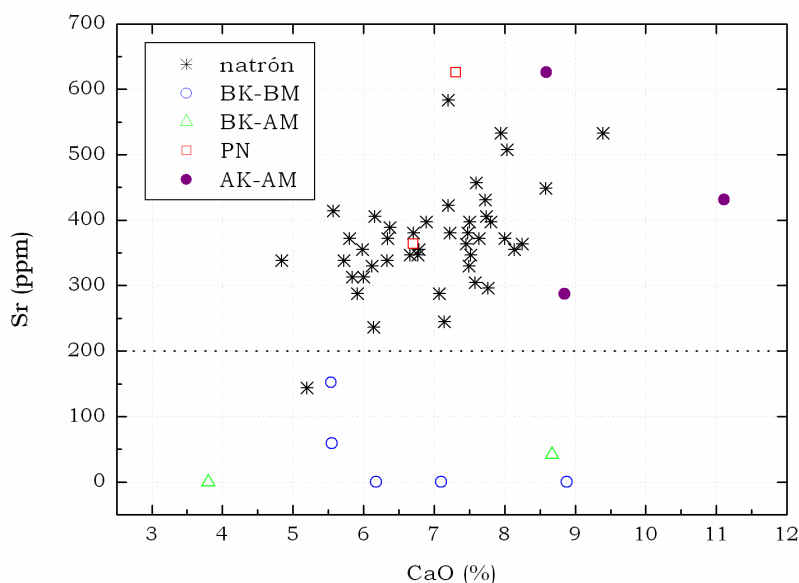
**Tabla 5.** Promedio de los componentes principales de los vidrios de Duratón.\*Los grupos corresponden a los de la Figura 7. Los datos están expresados en % en peso y el valor entre paréntesis representa la desviación estándar del promedio.

- *Tipo de estabilizante*

Tanto la cal, en forma de conchas de mar o piedra caliza, como las cenizas de plantas pueden introducir óxido de estroncio en el vidrio. La concentración absoluta del estroncio varía de acuerdo a la naturaleza mineral del  $\text{CaCO}_3$ . El aragonito, típicamente presente en conchas de mar, tiende a tener altos valores de estroncio, mientras que la calcita, presente en la piedra caliza, presenta bajos niveles de este elemento químico. Las cenizas de plantas por su parte, tienen un contenido similar de estroncio al de las conchas de mar. Por lo tanto, la cantidad de estroncio en un vidrio puede ser un indicador útil para determinar el tipo de estabilizante utilizado en los vidrios de natrón.

La cantidad de cal presente en los vidrios varía entre el 5 al 10%. En general, las fuentes de cal en la época romana eran las conchas de mar o la piedra caliza<sup>24</sup>.

En la Figura 13 se muestra el contenido de Sr y CaO en los vidrios de Duratón.



**Figura 13.** Composición de Sr en función de la composición de CaO. Los datos se expresan en ppm para el Sr y en % en peso para el CaO.

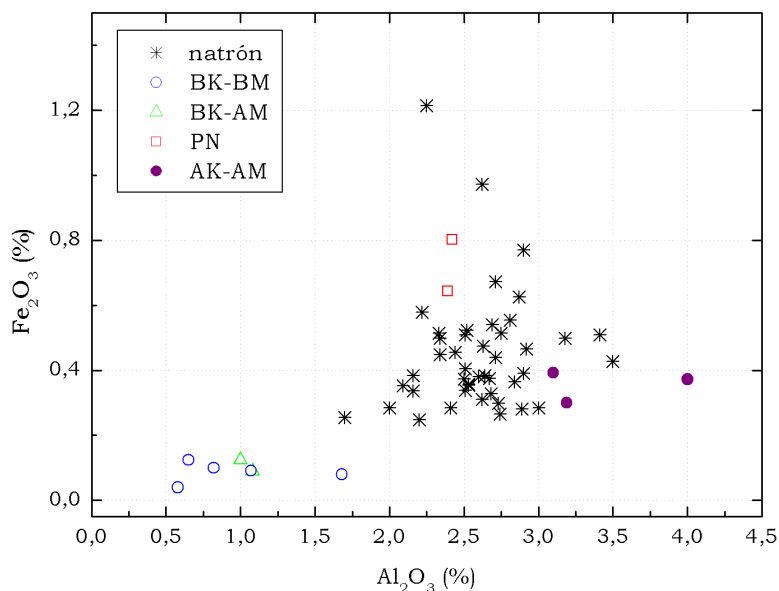
De acuerdo a la concentración de estroncio, se observa que los vidrios de natrón y los PN presentan altos niveles de este elemento y sugieren que las posibles fuentes de calcio para estas muestras fueron las conchas de mar.

La concentración de estroncio en los vidrios AK-AM se justifica por la utilización de cenizas de plantas como fundente.

Por su parte, los vidrios BK-AM, BK-BM y la muestra 14 se caracterizan por un contenido bajo de estroncio (<200 µg/g); estos valores indican una fuente de cal de origen terrestre (piedra caliza), la cual incorpora menos estroncio, o la utilización de un fundente purificado por la técnica de precipitación<sup>‡</sup>. Las muestras de BK-AM, además del bajo contenido de estroncio, mostraron también niveles altos de MgO (Figura 7), con lo cual, es posible pensar que se utilizó dolomita como agente estabilizante o que este mineral está presente como impureza en la arena.

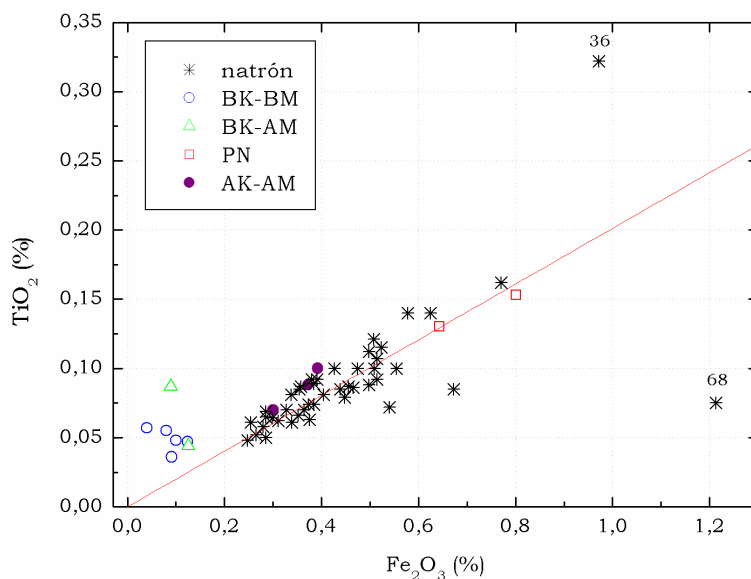
- *Tipo de vitrificante*

La presencia de los elementos Fe, Ti y Al en el vidrio está relacionada con la utilización de arena como materia prima de partida, puesto que este ingrediente contiene impurezas de minerales como la ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) o los feldespatos. El contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en los vidrios de Duratón se muestra en la Figura 14 y en la Figura 15.



**Figura 14.** Composición de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en función de la composición de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Los datos se expresan en % en peso.

<sup>‡</sup> Separación de los óxidos de las tierras raras de acuerdo a su solubilidad en agua. El SrO es moderadamente soluble en agua.



**Figura 15.** Composición de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en función de la composición de  $\text{TiO}_2$ . Los datos se expresan en % en peso.

En las dos gráficas se observa un comportamiento general: los grupos de natrón, AK-AM y PN, muestran composiciones de los óxidos de Fe, Ti y Al más altas que las encontradas para los vidrios BK-BM y BK-AM. Este comportamiento demuestra que los tres primeros grupos fueron fabricados con arena; hecho que se evidencia más claramente en la Figura 15, donde se refleja un comportamiento lineal entre los óxidos de hierro y titanio, mostrando que estos elementos químicos no se añadieron intencionalmente, sino que son componentes de la arena. El coeficiente de proporcionalidad (sin incluir los datos 36 y 68) de 0.20 ( $R^2=0.73$ ) es cercano al encontrado en vidrios sódico-cálcicos con natrón procedentes de la Laguna de Venecia<sup>46</sup>, y del norte de Italia (Brescia, Monte Barro, Monte San Martino, Carvico y Pellio Intelvi)<sup>27</sup>.

Por su parte, los vidrios BK-BM y BK-AM poseen niveles muy bajos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sugiriendo que han sido producidos con sílice muy pura.

El vidrio 68 de coloración azul intensa, presenta niveles altos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y bajos de  $\text{TiO}_2$  (Figura 15); éste hierro adicional puede estar relacionado con el mineral de cobalto utilizado como agente colorante. Por su parte, el fragmento 36, de coloración verde clara muestra niveles elevados en ambos óxidos de Fe y Ti indicando el uso de una arena con mayores niveles de impurezas.

- *Decolorantes y colorantes*

Los vidrios incoloros fueron muy valorados por los romanos, y para su manufactura se agregaban agentes decolorantes. En los vidrios de natrón la función decolorante se lleva a cabo con el manganeso. Las muestras incoloras 10 y 46 se han decolorado con  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  (1.1% y 0.7%), mientras que los fragmentos incoloros 18 y 44 con una mezcla de los dos elementos. Los vidrios verdes 48 y 64 presentan niveles normales de manganeso y bajos de antimonio (0.29 y 0.35%).

La cantidad de hierro (entre el 0.3 y 0.6%) proveniente de las impurezas de las materias primas utilizadas para la fabricación del vidrio, es la causante en la mayoría de los casos de la coloración de los vidrios. Es importante recordar que los colores de los vidrios dependen no sólo de las materias primas utilizadas, sino también del tiempo y de la temperatura de fusión y de la atmósfera del horno (oxidante o reductora).

El cobalto utilizado como un colorante se cree que se incorporaba como parte de un mineral que contenía dicho elemento y debía estar asociado probablemente con cobre, hierro y tal vez manganeso<sup>20</sup>. Las muestras azules de natrón 22 y 68 contienen cantidades significativas de cobalto (0.028% y 0.16%); los niveles de este elemento parecen estar relacionados con la cantidad de Mn, Fe y Cu. Aunque el vidrio verde claro 73 contiene cobalto, nótese que en este caso la presencia de este elemento puede estar relacionada sólo con la cantidad de manganeso y hierro, siendo los niveles de cobre muy bajos (0.007%). Los fragmentos 24 (azul) y 60 (incoloro-azulado) de los grupos BK-BM y AK-AM respectivamente, deben probablemente su color al cobalto, además, contienen arsénico, aunque en el primer grupo, éste puede cumplir una función de afinado<sup>§</sup>.

Un elemento muy utilizado en la época romana como colorante es el cobre<sup>47</sup>. La presencia de éste elemento produce una variedad de tonalidades desde el verde al azul. El ejemplo de la acción colorante del Cu se muestra en los vidrios con composiciones mayores al 0.015%: color agua 12, 35, 37, 38 y 40, color azul y verde claro 42, 56, 69, 75 y 84. La presencia de cobre parece estar relacionada en la mayoría de los casos con el plomo.

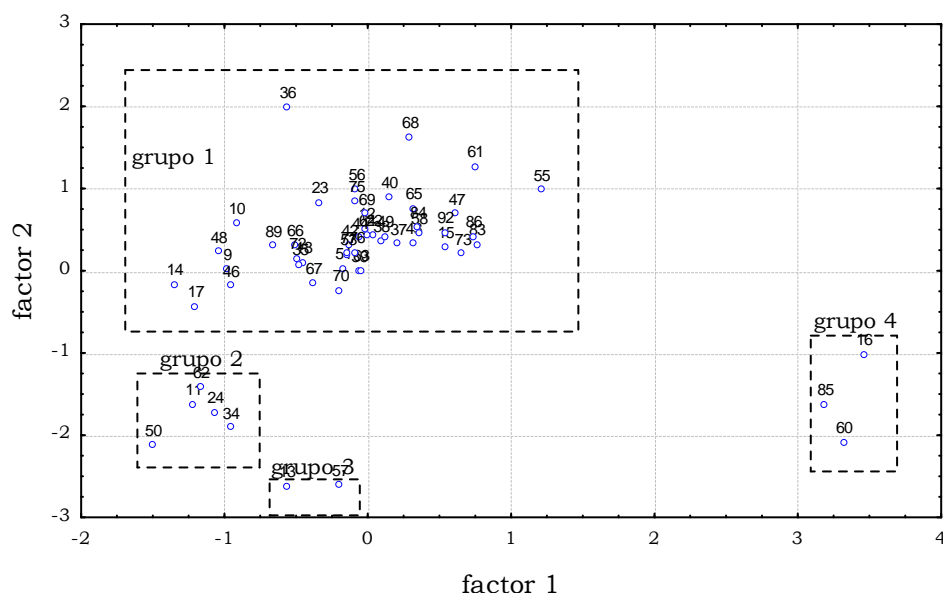
---

<sup>§</sup> Afinado: adición al vidrio de sustancias que se descomponen térmicamente dando lugar a un intenso desprendimiento gaseoso.

- *Clasificación de los vidrios de Duratón*

Aunque ya se han desglosado los componentes de los vidrios de Duratón, a modo de resumen, se realizó por medio del análisis estadístico una clasificación general.

Teniendo en cuenta que se analizó un número alto de fragmentos de vidrio y que las concentraciones determinadas por PIXE mostraron la presencia de una alta cantidad de elementos como componentes del vidrio, el análisis estadístico facilita la comprensión de los resultados. En la Figura 16 se muestra el análisis de componentes principales obtenido con los 56 vidrios de Duratón.



**Figura 16.** Análisis de componentes principales donde se diferencian cuatro grupos en los vidrios de Duratón.

La Figura 16 representa el grado de relación de los datos obtenidos con las composiciones de los elementos más representativos (Na, Mg, Al, P, S, Cl, K, Ca, Mn y Fe) de todos los vidrios analizados. Así, los datos que se asemejen en los valores de las variables propuestas (las composiciones de los elementos) formaran un grupo.

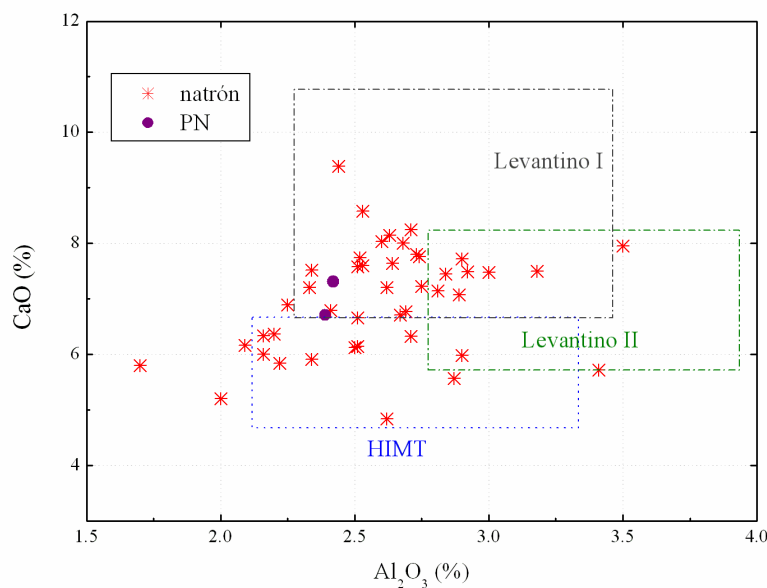
Como se puede observar, los valores se agrupan en cuatro conjuntos de datos y según la tabla de concentraciones (Tabla 3 del Anexo III), se diferencian entre sí principalmente por sus contenidos de Na, Mg, Al, Ca y Mg.



Relacionando los resultados de la Figura 7 y la Figura 16 se puede confirmar que los vidrios de Duratón están conformados por cuatro tipos de vidrios. Los primeros, nombrados N y PN anteriormente, fueron hechos con natrón. Los segundos, BK-BM, presentan cantidades muy bajas de potasio y magnesio: El grupo 3, BK-AM, con bajo contenido en potasio y alto en magnesio y finalmente AK-AM, fabricados con cenizas de plantas.

- *Proveniencia del vidrio*

La relación entre las composiciones de cal y alúmina se ha utilizado en muchas publicaciones<sup>24,38</sup> con el objetivo de estudiar el origen del vidrio en la época romana. En la Figura 17 se compara el porcentaje de CaO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de los vidrios de natron de Duratón con cuatro de los cinco grupos de vidrios sódico-cálcicos de natrón publicados en la literatura (Tabla 3). Como se puede observar, los vidrios de Duratón presentan composiciones muy dispersas aunque en su mayoría coinciden con la producción del tipo Levantino I.



**Figura 17.** Composición de CaO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para cuatro de los cinco grupos de producción datados del siglo IV al V d. C<sup>24</sup>. Los datos se expresan en % en peso.

## 2.8 Conclusiones

En el presente estudio se ha mostrado el potencial de las técnicas IBA en el análisis de vidrios antiguos. Estas técnicas además de ser no destructivas, han proporcionado un análisis elemental completo para la correcta identificación de las materias primas utilizadas para su fabricación.

El estudio de los vidrios por las técnicas IBA permitió cuantificar los elementos traza que no pueden ser detectados con otras técnicas con menor límite de detección (por ejemplo SEM-EDX).

De acuerdo a los resultados, se observa que todos los vidrios estudiados son del tipo sílico-sódico-cálcico.

Los grupos natrón y PN muestran una composición típica de los producidos en la época romana, cuyos ingredientes de fabricación fueron: natrón, arena y conchas de mar. Estas últimas pudieron haberse agregado según la tecnología romana, es decir, como contaminantes en forma de fragmentos de conchas provenientes de arena costera. El cobre y el cobalto se adicionaron a los vidrios para darle color al material.

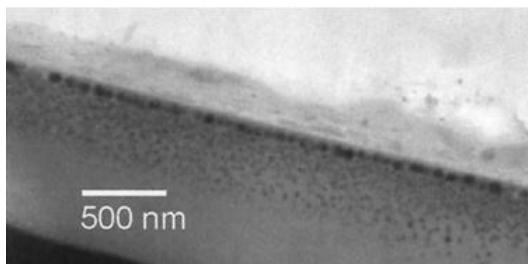
La composición química del grupo AK-AM mostró que los vidrios se fabricaron con cenizas de plantas, conchas o piedra caliza y arena. Estas tres muestras podrían haberse hecho en la época medieval ya que este tipo de vidrios aparecieron en el Occidente de Europa después del siglo IX.

Aunque es posible afirmar que los vidrios de los grupos BK-BM y BK-AM son del tipo sílico-sódico-cálcico, su peculiar comportamiento en cuanto a la pureza de los materiales utilizados en su fabricación hace difícil definir si se han fabricado con natrón, si se han fabricado por el método de purificación o si son de una producción moderna. La presencia de arsénico en todas las muestras del grupo BK-BM hace pensar que este elemento se añadió como afinante, es decir, para eliminar las burbujas y mejorar la apariencia del vidrio.

### 3. Lustre metálico

Desde el punto de vista técnico, el lustre metálico es una decoración aplicada sobre las cerámicas vidriadas que confiere al objeto propiedades ópticas particulares: en luz dispersa presentan colores específicos pero en reflexión especular muestran reflejos metálicos.

El lustre es una capa delgada, cercana a la superficie de las cerámicas, compuesta por nano-partículas de plata y/o cobre dispersadas en una matriz de sílica amorfa (Figura 18). El espesor de la capa oscila entre 100 nm y 1  $\mu$ m y el tamaño de las nano-partículas varía desde unos cuantos nanómetros hasta los 50 nm<sup>48,49</sup>.



**Figura 18.** Imagen tomada con TEM de un lustre de cobre de Paterna del siglo XIV<sup>48</sup>.

Las primeras cerámicas con lustre aparecen en Iraq en el siglo IX d. C, en fábricas creadas por los árabes durante sus conquistas por Oriente<sup>50</sup>. En sus inicios, el conocimiento del proceso era bastante limitado, se experimentaba con varias mezclas de Ag y Cu, y diferentes procesos de cocción, con lo cual se produjeron cerámicas de diferentes colores. En tiempos medievales, la técnica se extiende a España. Entre los siglos XIII y XVII, esta decoración, llamada “dorado” por los españoles, se produjo principalmente en Valencia. Este lustre fue menos variado que el árabe y al final de la producción, presentaba una metalización superficial.

La fabricación del lustre involucra un proceso artesanal sofisticado, en el cual la superficie vidriosa de la cerámica se cubre con una mezcla de pintura, que contiene compuestos de azufre, cobre y/o plata. La reacción entre estos dos últimos, a temperaturas relativamente bajas, entre 500°C y

600°C, promueve la introducción de iones de Ag y Cu en el vidrio como consecuencia del intercambio iónico con los iones alcalinos del vidrio. Una vez incorporados en el vidrio, los iones  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , en el caso de lustre de cobre, y  $\text{Ag}^+$  y  $(\text{Ag}_n^0)^+$ , para lustres de plata, se someten a una atmósfera reductora externa que produce la precipitación de las nano-partículas de plata y/o cobre<sup>51,52,53</sup>. Posteriormente, la pintura remanente se retira para desvelar la capa de lustre formada. La manufactura del lustre involucra múltiples cocciones y el uso de materias primas costosas.

El estado de oxidación final del cobre y la plata está determinado en gran medida por las condiciones de reducción. El primero de ellos puede aparecer disuelto en la matriz vidriosa como  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Cu}^{2+}$  y cuando las condiciones de reducción son muy fuertes, se transforma en cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) y/o en nano-partículas de cobre. La plata, por su parte, se reduce fácilmente a metal<sup>50</sup>. Las capas verdes de lustre contienen principalmente Ag; las amarillas, ámbar, naranjas y marrones se componen de una mezcla Ag/Cu, y las rojas contienen principalmente Cu. Muchas muestras no alcanzan el reflejo dorado o cobrizo, pero a pesar de ello son lustres.

La interacción de la luz visible con las nano-partículas metálicas, determina el color y la transparencia de las capas, y por tanto, su comportamiento está principalmente relacionado con el tipo, tamaño y forma de las nano-partículas metálicas<sup>54</sup>.

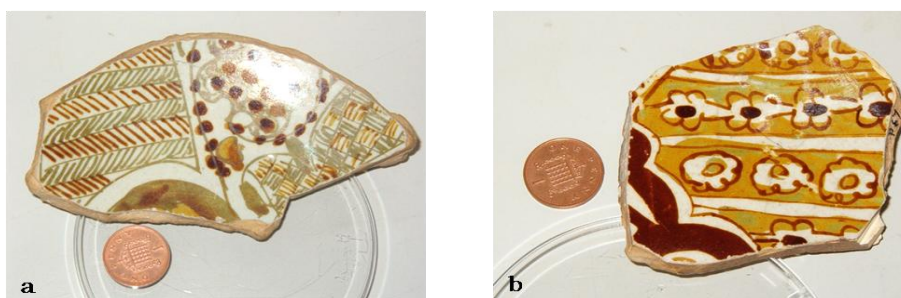
Aunque se han realizado muchos estudios sobre muestras antiguas de cerámicas con lustre<sup>48,55,56</sup>, el mecanismo de formación del lustre no está totalmente claro. Por ello, en el presente trabajo, se han aprovechado las ventajas de la técnica RBS, tales como, su carácter multielemental, sensibilidad y, en especial, su capacidad para determinar perfiles de concentración en profundidad, para dar un paso hacia el entendimiento de la naturaleza del lustre.

### 3.1 Muestras de cerámicas islámicas del Museo de Ashmolean

En el presente trabajo se han estudiado dos grupos de cerámicas: fragmentos de cerámicas arqueológicas y réplicas producidas en el laboratorio.

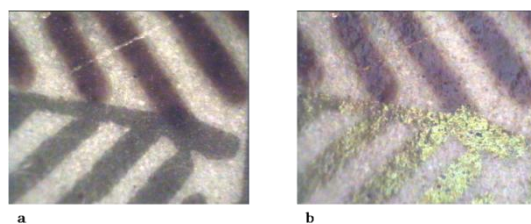
Las muestras arqueológicas provienen del Museo de Ashmolean, en Oxford, Reino Unido y son representativas de una de las producciones más tempranas de la técnica de lustre en cerámicas de Irak.

Estas piezas arqueológicas son fragmentos de cerámicas islámicas decoradas con lustre metálico. Cuatro de ellas pertenecen a una de las primeras producciones conocidas en Irak por el Califato Abasí (siglos IX y X d C): cerámicas con lustre policromático (p51 y p67) y monocromático (p37). Las otras tres cerámicas corresponden a producciones del Califato Fatimí en Egipto en los siglos XI y XII d C: (p92, p99, p167). En la Tabla 5 del Anexo II se muestran las fotografías de las cerámicas, de los fragmentos analizados y del brillo metálico que presentan, y en la Figura 19 se ilustra una fotografía de las piezas p51 (a) y p67 (b).



**Figura 19.** Fotografía de dos de las cerámicas del siglo IX del Califato Abasí analizadas: a. muestra p51 y b. muestra p67.

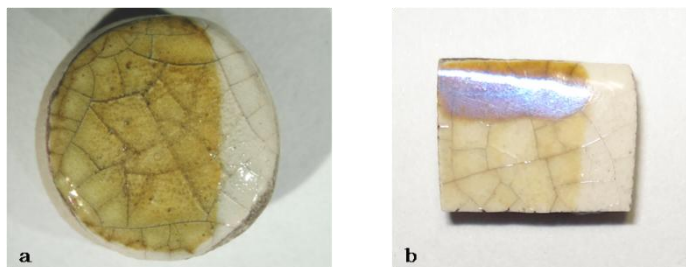
El lustre de estas cerámicas presenta una amplia variedad de tonalidades: verde, amarillo, anaranjado y marrón y, en algunos casos exhiben un reflejo dorado (Figura 20).



**Figura 20.** Fotografías (a) del lustre verde y marrón de la muestra p51 y (b) de la misma zona, inclinando la pieza, para observar el reflejo dorado en el lustre verde.

Para un mejor entendimiento de la formación del lustre, también se incluyen entre las muestras analizadas, réplicas de cerámicas de lustre (Tabla 6 del Anexo II), fabricadas en el Departamento de Física e Ingeniería Nuclear de la Universidad Politécnica de Cataluña (UPC), en Barcelona, utilizando los mismos materiales y técnicas de fabricación que en los tiempos medievales<sup>50,51,52</sup>.

Estas réplicas (Figura 21), contienen solamente nano-partículas de plata y en algunos casos también contienen cobre, aunque se encuentra en estado oxidado y disuelto en el vidriado como  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , sin formar nano-partículas.

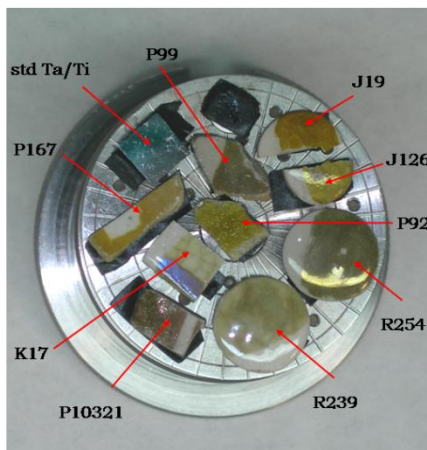


**Figura 21.** Fotografía de dos de las réplicas analizadas. a. muestra j126 y b. muestra k17.

## 3.2 Montaje experimental

Las medidas de RBS se realizaron en la línea multifunción del CMAM con un haz de partículas  $^4\text{He}^+$  de 1 mm de diámetro y a 3.035 MeV. Esta energía de trabajo se seleccionó para aprovechar la resonancia del oxígeno ( $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$ ), con lo cual se incrementa la sensibilidad en la detección de este elemento en un factor de 23.

Los espectros se adquirieron hasta completar una dosis de  $10 \mu\text{C}$ . Los iones elásticamente retrodispersados se recolectaron con dos detectores de barrera superficial (descritos el capítulo II) ubicados a ángulos de dispersión de  $170^\circ$  y  $165^\circ$ . En la Figura 22 se muestra una fotografía del porta-muestras con algunas de las cerámicas analizadas.



**Figura 22.** Fotografía del porta-muestras con algunas de las cerámicas analizadas.

Como material estándar de referencia se utilizó una lámina de Ta/Ti crecida por pulverización catódica\*\*.

Las medidas se realizaron tanto en la zona sin lustre (vidriado) como en los diferentes tipos de lustres. Las zonas sin lustre sirvieron de referencia para la simulación de las zonas vecinas con lustre.

Los espectros se analizaron con el programa de simulación de espectros SIMNRA<sup>57</sup>. Éste, proporciona una simulación del espectro en términos de sub-capas discretas de espesor y composición, ajustadas para hacer coincidir el espectro simulado con el experimental. El espectro del vidriado se simuló a partir de las composiciones obtenidas por SEM-EDX y luego variando los valores hasta obtener un buen ajuste.

Con la técnica RBS se espera una resolución en profundidad de decenas de nanómetros. La concentración se obtiene en fracción atómica y el espesor de las sub-capas en átomos/cm<sup>2</sup>. La conversión a unidades convencionales de longitud, se realiza utilizando la densidad atómica por unidad de área,  $\eta$ , según la relación:

---

\*\* Método utilizado entre otros, para la deposición de películas delgadas.

$$\eta = \rho t$$

3.1

donde  $\rho$  es la densidad de la capa. En las capas de lustre de plata, se utilizó la densidad de la plata (10.49 g/cm<sup>3</sup>) y para el vidriado, la calculada con la expresión de Fluegel<sup>58</sup>, la cual tiene en cuenta todos los elementos que componen la matriz.

### 3.3 Resultados y discusión

El estudio por RBS de las cerámicas islámicas y de las réplicas ha servido para completar los resultados de trabajos anteriores sobre el estudio del lustre en cerámicas. En particular, la presente investigación se dirigió hacia la evaluación de los parámetros necesarios para la presencia del brillo metálico.

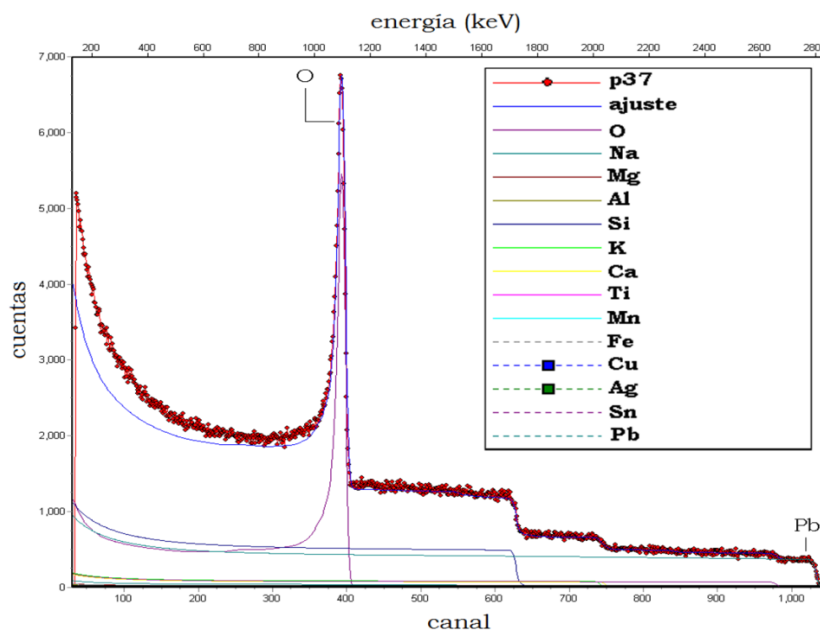
En análisis previos de las cerámicas arqueológicas se caracterizó la pasta y el vidriado<sup>59</sup>, se determinó el estado de oxidación del cobre y la plata, además del tamaño de las nano-partículas en las capas<sup>50,60</sup>. De estos estudios se concluyó que la plata se encuentra en forma de nano-partículas de Ag<sup>0</sup>, que el cobre no forma nano-partículas metálicas sino que se disuelve como Cu<sup>+</sup> y Cu<sup>2+</sup> en el vidriado y que el color del lustre está relacionado con el tamaño de las nano-partículas de plata. Para un lustre verde se identificaron nano-partículas de 30 nm, el amarillo y el anaranjado de 30 a 50 nm y el marrón con una mayor y amplia distribución de tamaños. Asimismo, se demostró que el espesor de la capa, el tamaño de las nano-partículas y la fracción en volumen de las nano-partículas metálicas en las capas de lustre, dependen de la composición de la matriz vidriosa y en particular del contenido de plomo y metales alcalinos (sodio y potasio).

En el trabajo que se presenta, con la técnica RBS se han detectado y cuantificado O, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Ag, Sn y Pb, y se ha determinado la distribución en profundidad de estos elementos. Para ello, se ha utilizado la composición química del vidriado, determinada previamente<sup>50,60</sup> por SEM-EDX, como base para la simulación de los espectros con el programa SIMNRA.



Los resultados encontrados por RBS han permitido también, la caracterización de las capas de lustre en función de su contenido en plata y/o cobre, y de su espesor. Además, de forma indirecta, se ha calculado la fracción en volumen de las nano-partículas y la distancia entre ellas.

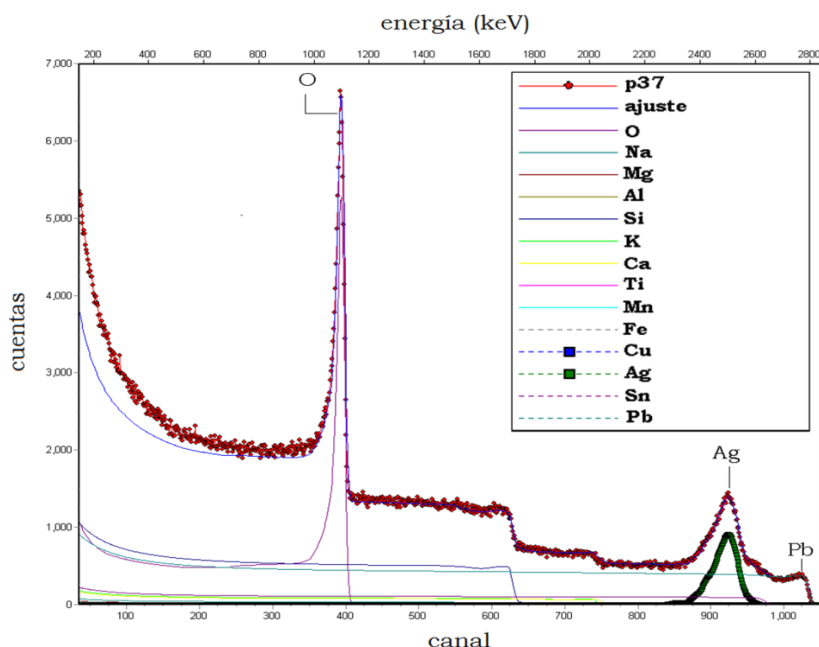
Los espectros de RBS del lustre y del vidriado se ajustaron tanto para las muestras arqueológicas como para las réplicas, y a partir de ellos se obtuvieron sus perfiles de concentración en profundidad. En la Figura 23 y Figura 24 se ilustran los espectros RBS (con su correspondiente ajuste) de la cerámica p37 del Califato Abasí del siglo X, obtenidos para la zona vidriosa y el lustre, respectivamente, mientras que los espectros del lustre del conjunto total de cerámicas, se muestran en la Figura 1 y Figura 2 del Anexo II.



**Figura 23.** Espectro RBS del vidriado de la cerámica p37. Los puntos rojos corresponden a los datos experimentales, las líneas continuas, a la simulación del espectro experimental para cada elemento y la línea azul, al ajuste con el programa SIMNRA.

Generalmente, como se puede ver en la Figura 23, el elemento con mayor  $Z$  del vidriado es el plomo, localizado aproximadamente a 2800 keV. Avanzando hacia energías menores el siguiente elemento es el estaño, y a continuación, se aprecia una ligera concentración de hierro, seguida de las contribuciones de calcio y potasio. El silicio, localizado a 1725 keV, es uno

de los elementos más abundantes de las cerámicas. Para los sucesivos elementos ligeros (Al, Mg y Na), la sensibilidad de la técnica desciende al 1% y por ello, su cuantificación no es muy precisa. Finalmente, el pico estrecho de 1100 keV corresponde a la resonancia del oxígeno.



**Figura 24.** Espectro RBS del lustre de la cerámica p37. Los puntos rojos corresponden a los datos experimentales, las líneas continuas, a la simulación del espectro experimental para cada elemento y la línea azul, al ajuste con el programa SIMNRA. La capa de lustre contiene principalmente plata.

Los espectros del lustre (Figura 24) siguen el mismo comportamiento que el del vidriado, con la diferencia de que, en este caso se advierte la presencia de un pico ancho centrado en 2500 keV correspondiente a la plata.

Aunque el lustre es una capa compuesta por nano-partículas de plata con gradiente de concentración (Figura 18), debido a las limitaciones del programa de ajuste, el pico de plata se simuló asumiendo la presencia de sucesivas capas con concentraciones crecientes, hasta un máximo y luego decrecientes.

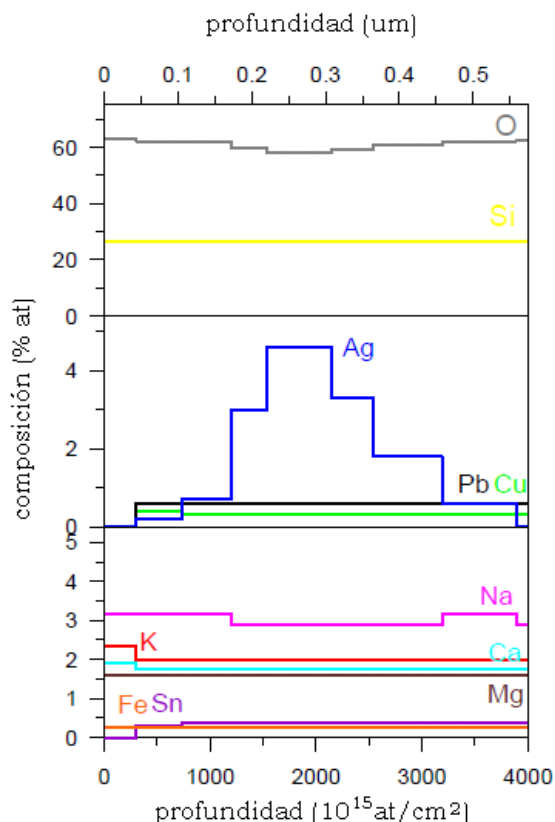
En la Tabla 6 se muestra la composición elemental obtenida por RBS de la muestra p37, en el vidriado, el lustre y justo después del lustre (hacia el sustrato de la cerámica). También se presentan los valores previos obtenidos por EDX (convertidos a porcentaje atómico (% at) para efectos de comparación) correspondientes al vidriado.

	<i>vidriado</i>		<i>lustre</i>	<i>vidriado (después del lustre)</i>
	EDX (% at)	RBS (% at)	RBS (% at)	RBS (% at)
O	59.2	61.9	60.8	62.7
Na	3.0	3.5	3.0	2.9
Mg	1.5	1.6	1.6	1.6
Al	0.9	0.9	0.9	0.9
Si	25.2	26.6	26.5	26.5
K	2.2	2.3	2.0	2.0
Ca	1.8	1.9	1.8	1.8
Fe	0.26	0.3	0.3	0.3
Cu	0.01	-	0.3	0.3
Ag	-	-	1.8	-
Sn	0.4	0.3	0.3	0.4
Pb	0.56	0.6	0.5	0.6

**Tabla 6.** Composición química en el vidriado, en el lustre y justo después del lustre, de la muestra p37. % at: porcentaje atómico. Los valores presentan un error de entorno al 5% para RBS y menor al 0.5% para EDX.

Como se puede observar en la tabla, los valores del vidriado se reproducen bien con ambas técnicas (EDX y RBS). En el lustre se observa una ligera disminución de los niveles de Na, K y Ca, con respecto al vidriado. Este hecho se evidencia más claramente en la Figura 25, donde se muestran los perfiles de concentración en profundidad de O, Na, Mg, Si, K, Ca, Fe, Cu, Ag, Sn y Pb obtenidos a partir del espectro de RBS del lustre de la cerámica p37. La concentración en profundidad se ha representado hasta 570 nm, a partir de este valor, la composición se mantiene constante, coincidiendo con la del vidriado.

En todas las piezas, y en particular en la representada en la Figura 25, se ve que las composiciones de Na, K y Ca disminuyen, cuando las de plata y cobre aumentan. Esto está relacionado con el proceso de fabricación del lustre, y se produce como consecuencia del intercambio iónico de Ag y Cu con los iones alcalinos del vidrio. Sin embargo, debido a la baja resolución de la técnica RBS para la detección de elementos ligeros, no se ha podido realizar un estudio en profundidad del tema.

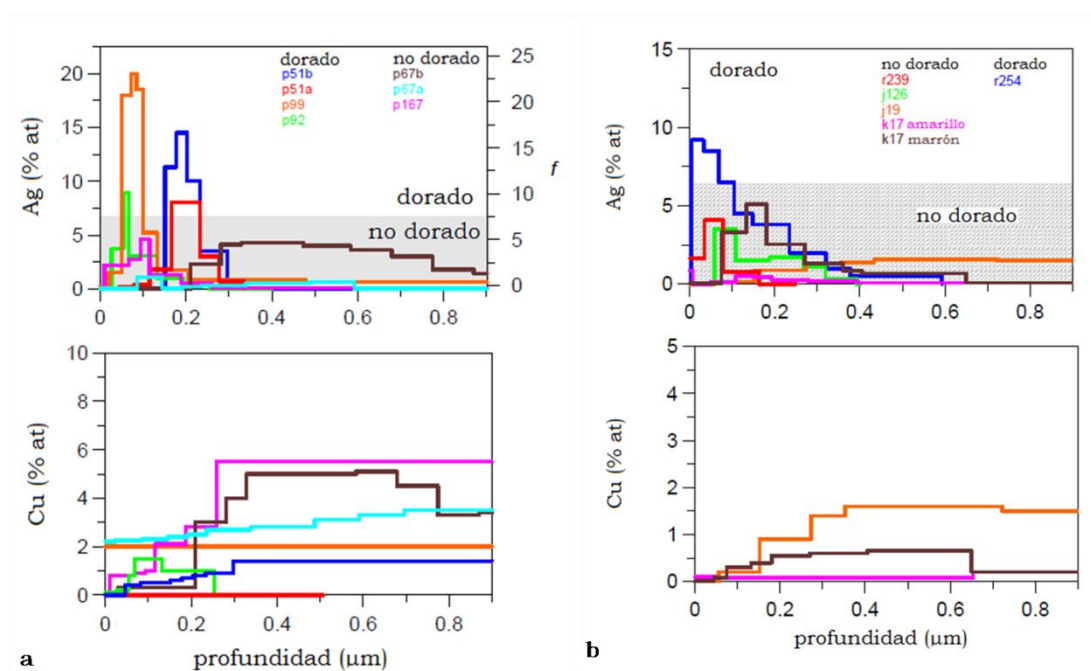


**Figura 25.** Perfil de concentración en profundidad de algunos elementos químicos de la capa de lustre de la muestra p37.

El lustre en las cerámicas arqueológicas y las réplicas, está constituido por plata y presenta, de acuerdo a la muestra, espesores variables (en el ejemplo mostrado es de alrededor de 500 nm). En la muestra p37, este elemento (Figura 25), experimenta un aumento brusco (de 0.2 a 4.6 % at en 170 nm) muy cerca de la superficie, mientras que, hacia el interior del vidrio, se aprecia una disminución gradual de su contenido (de 4.6 a 0.6 % at en 250 nm). Esto es característico de un proceso controlado de difusión. La presencia de gradientes en el elemento metálico que compone el lustre es característica de cerámicas islámicas<sup>53</sup>.

Por su parte, el cobre se encuentra distribuido casi homogéneamente en toda la capa de lustre.

Para comprender mejor el comportamiento de la plata y el cobre en estas piezas, en la Figura 26 se muestran los perfiles de concentración de estos elementos químicos para las cerámicas islámicas y las réplicas.



**Figura 26.** Perfiles en profundidad de las concentraciones de plata y cobre en la capa de lustre, de las cerámicas islámicas (a) y de las réplicas (b). La franja gris en los perfiles delimita los niveles de concentración en Ag para los que las muestras no presentan brillo dorado.

Como se aprecia en la Figura 26, los perfiles de concentración de plata en las cerámicas islámicas, son muy variables. Tanto el espesor de las capas (representados en el eje x) como la cantidad de plata (en el eje y) y su distribución en la profundidad, varían mucho en función de los fragmentos.

En las cerámicas del califato Fatimí (p99, p92 y p167), la capa de lustre es más estrecha y se encuentra más próxima a la superficie de la muestra que la de las muestras p51a, p51b, p67b, del califato Abasí del siglo IX y la p37 del siglo X. Esto puede deberse a los diferentes procesos de fabricación llevados a cabo en cada califato y época.

Las cerámicas p51a, p51b, p99 y p92 presentan capas de lustre muy estrechas y con alto contenido en plata. Este hecho debe estar relacionado con la presencia del reflejo metálico ya que estas muestras (Tabla 5 del Anexo II) son las únicas que exhiben este fenómeno óptico.

En las réplicas se observa que el proceso difusión en la fabricación del lustre fue más controlado, ya que los perfiles muestran un gran aumento de plata en la superficie, y un descenso prolongado de este elemento hacia el interior del vidrio.

El cobre, en todas las cerámicas, parece estar distribuido homogéneamente en profundidad, mostrando una alta penetración en el vidriado. De hecho, en algunas ocasiones (por ejemplo p67a, p67b, p51b, p167) su concentración es menor en la capa de lustre, aumentando hacia el interior del vidriado. Esto confirma la alta movilidad de los iones de  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Cu}^{2+}$  y concuerda con los estudios previos<sup>50,60</sup> que indicaban que el cobre se encuentra en estado iónico.

En general, todas las cerámicas arqueológicas presentan un vidriado plomado y la capa de lustre está constituida básicamente por plata. Por su parte, el vidrio de las réplicas contiene boro y, a excepción de las muestras r254 y r239, no contienen plomo.

La simulación de la zona vidriada de las cerámicas del califato Fatimí del siglo XII (p99, p92 y p167), incluyó la inserción de una capa superficial empobrecida en plomo. La presencia de esta capa puede estar relacionada con la pérdida de plomo durante el proceso de reducción de la cerámica. Este hecho se ha observado en varios estudios de lustre en cerámicas<sup>48,53,61</sup>.

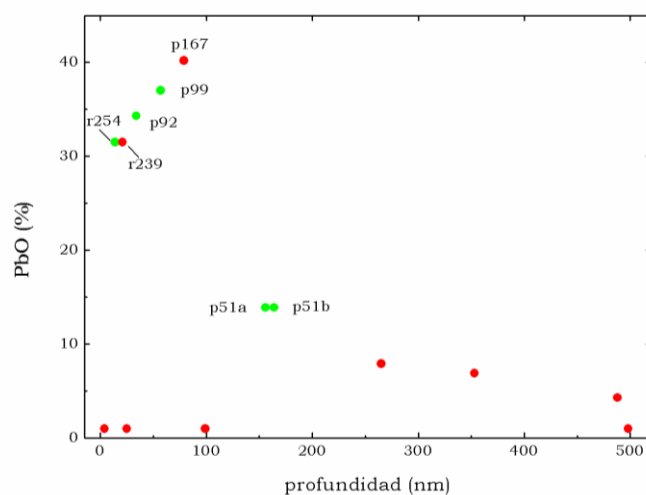
A partir del análisis de RBS se puede extraer la concentración máxima de plata (Ag máx.) y la profundidad a la cual se alcanza dicha concentración (posición máx.). Con dicha información (Tabla 7) se han obtenido parámetros útiles para comprender las propiedades ópticas del brillo metálico como: fracción en volumen máxima ( $f$ ) y relación de la distancia entre partículas ( $D/d$ ).

Como ya se ha demostrado gráficamente (Figura 26), las cerámicas p51a, p51b, p99, p92 y r254 muestran los mayores niveles de plata y su máximo en concentración se encuentra a menor profundidad.

	<b>color</b>	<b>brillo</b>	<b>Ag máx. (at %)</b>	<b>posición máx. (nm)</b>	<b>f máx. (%)</b>	<b>D/d</b>	<b>espesor (nm)</b>	<b>PbO (%)</b>
p51b	verde oscuro	dorado	14.5	164	16.3	1.13	82	13.9
p51a	verde	dorado	8.0	156	9.0	1.25	275	
p67b	marrón	no/azulado	4.7	353	4.4	1.45	>660	6.9
p67a	ámbar	no	1.1	488	1.2	2.05	402	4.3
p37	verde	no	4.6	265	5.2	1.30	287	7.9
p99	amarillo	dorado	20.0	57	23.3	1.08	206	37.0
p92	verde	dorado brillante	8.9	34	10.3	1.22	167	34.3
p167	ámbar	no	4.6	79	5.2	1.30	120	40.2
r254	verde	dorado	9.2	14	12.5	1.18	373	31.5
r239	verde	no	4.1	21	5.5	1.38	78	
j126	verde	no	3.5	25	4.5	1.44	261	1.0
j19	ámbar	no	1.6	498	1.9	1.80	2207	
k17	amarillo	no	0.9	4	1.2	2.05	>650	
	marrón	no/azulado	5.1	99	6.8	1.32	>630	

**Tabla 7.** Color, brillo, concentración de plata máxima (Ag máx.) y profundidad de dicha concentración (posición máx.), fracción en volumen (f máx.), distancia entre partículas (D/d) y espesor de la capa de lustre (espesor), y composición de PbO en el vidriado determinada con SEM-EDX (PbO).

Este comportamiento parece estar relacionado también con la cantidad de plomo del vidriado, es decir, cuando la concentración de PbO es alta, el lustre se forma a menor profundidad (puntos verdes en la Figura 27). Este hecho indica que la difusión de los iones de plata hacia el interior del vidrio es menor para vidriados altamente plomados y, explica la alta concentración de plata en la región más próxima a la superficie (Figura 26), y por consiguiente, el reflejo dorado. Sin embargo, se debe tener en cuenta que tanto la concentración, como el espesor de la capa, dependen también del proceso de fabricación del lustre y de la composición de la pintura<sup>52,62</sup>. Así pues, por más de que el vidriado sea rico en plomo, sí, el proceso de fabricación no es el adecuado, no se producirá el reflejo. Por ejemplo, las cerámicas p167 y r239 (puntos rojos, cercanos a los verdes, en la Figura 27) muestran un alto contenido en este elemento pero no presentan brillo metálico.



**Figura 27.** Relación entre la composición de PbO (expresada en % en peso) y la profundidad a la cual se situó la máxima concentración de plata con la formación del reflejo metálico. Los puntos verdes representan las cerámicas que presentaron dicho brillo metálico.

La baja difusión de los iones de plata en el vidriado rico en plomo, está relacionada con reducida movilidad de los iones alcalinos en el vidriado. En términos generales, la difusión iónica depende de las distancias entre los iones alcalinos, por lo tanto, al añadir a un silicato alcalino un ion metálico de mayor número de valencia, como por ejemplo el  $Pb^{+2}$ , se reduce la movilidad iónica del ion alcalino debido a la notable diferencia en el tamaño iónico<sup>63</sup>.



La relación de la distancia entre partículas, ( $D/d$  en la Tabla 7) proporciona una idea de la imagen microscópica de la distribución espacial de las nano-partículas metálicas en un sistema nano-compuesto.  $D$  es la separación entre los centros de partículas adyacentes y  $d$  representa el tamaño de la partícula. Su valor se calcula a partir de la fracción en volumen de las nano-partículas ( $f$  en Tabla 7) cuando se conoce el orden de las partículas (en este caso orden aleatorio), utilizando la expresión de Torquato<sup>63</sup>. Cuando  $D/d$  es 1, las partículas se están tocando.

Estudios de sistemas nano-compuestos muestran que cuando la distancia entre partículas es igual o menor que 1.2, la reflexión de las capas es similar a la de una superficie metálica<sup>64</sup>. Las investigaciones realizadas por Pradell et al.<sup>65</sup> en réplicas de cerámicas con lustre de cobre mostraron brillo cobrizo cuando el parámetro  $D/d$  era próximo a 1.2.

Los valores encontrados en la Tabla 7 muestran que sólo las capas de lustre cuya fracción en volumen se encuentra por encima del 9% presentan reflejo dorado. En esos mismos casos, la relación de la distancia entre partículas es siempre menor a 1.25. Por tanto, la formación del brillo metálico en el lustre se debe a la cercanía entre partículas y al alto contenido de nano-partículas de plata.

En la Tabla 7 se observa también un mayor contenido de PbO en el vidriado de las cerámicas del califato Fatimí (siglo XII) que en el de las del califato Abasí (siglos IX y X). Además, las réplicas r254 y r239 también se fabricaron con alto contenido en plomo, sin embargo, sólo la primera de ellas presenta el brillo metálico. Este hecho se debe a que la fracción en volumen de plata en la capa de lustre es muy baja (lo mismo sucede para la muestra p167).

### 3.4 Conclusiones

La técnica RBS se ha utilizado para estudiar la formación de lustres metálicos en cerámicas islámicas. Tanto estas muestras como las réplicas presentan un lustre de plata con espesores del orden de las centenas de nanómetros.

RBS mostró ser una técnica capaz de proporcionar información del contenido de plata en la capa de lustre. La técnica se presenta como una herramienta para investigar la distribución de las nano-partículas metálicas, las cuales le confieren las propiedades ópticas a las decoraciones de cerámicas con lustre.

Con los resultados obtenidos con la técnica RBS se demostró que la cantidad de plomo en el vidriado es un factor muy importante para la formación del brillo dorado en lustres de plata. El tamaño de los iones de plomo, dificulta el intercambio iónico entre los metales alcalinos y los iones de plata y cobre del lustre en el proceso de reducción durante la fabricación del lustre. De ahí que las capas de lustre en cerámicas que presentan brillo metálico, muestren perfiles de plata muy concentrados y no muy profundos.

Finalmente, se ha demostrado que cuando los valores de la fracción en volumen se sitúan por encima de 9% y de la relación de la distancia entre partículas es próxima o igual a 1.2, la cerámica presenta brillo metálico.

## 4. Zafiros

Las piedras preciosas o gemas se han tenido en gran estima desde tiempos muy antiguos. La familia de las piedras preciosas está constituida por el diamante, la esmeralda, el zafiro y el rubí.

Las gemas conocidas como rubí rojo y zafiro azul pertenecen al grupo de los corindones, es decir, compuestos de óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). El color del rubí se debe a trazas de iones cromo, mientras el del zafiro, a la presencia de hierro y de titanio. Actualmente todo corindón gema, excepto el rojo (rubí), se llama zafiro, pero se especifica el color: zafiro amarillo, zafiro rosa, etc. Sin embargo, en el lenguaje comercial se admite que el zafiro sin más especificaciones es azul<sup>66</sup>.

### 4.1 Alteración de zafiros naturales

Los tratamientos sobre las gemas para mejorar su aspecto (color, nitidez, transparencia) se conocen desde la antigüedad, como lo corroboran los escritos de Plinio El Viejo<sup>67</sup>. Algunos procesos, en particular para el zafiro y el rubí, se basaban en el calentamiento a alta temperatura con lo cual se modifica el estado de oxidación de los elementos traza cromóforos<sup>††</sup>.

Para mejorar el aspecto de los corindones, a finales de los 90 se comenzó a utilizar un nuevo método de tratamiento basado en la difusión de berilio<sup>68</sup>. En éste, los corindones naturales a tratar, se calientan a altas temperaturas ( $\sim 1800^\circ\text{C}$ ) durante varias horas en un atmósfera con vapores de berilio. De esta forma, algunos iones  $\text{Al}^{+3}$  de la matriz son remplazados por iones  $\text{Be}^{+2}$ .

La efectividad de la difusión del berilio en el zafiro se observa con la transformación de zafiros pálidos o casi incoloros a zafiros amarillo vibrantes y anaranjados. Mejor aún, los zafiros rosados poco atractivos, se convierten en zafiros color miel conocidos como zafiros Padparadscha<sup>‡‡</sup> que

---

<sup>††</sup> Grupo químico capaz de producir color en un compuesto

<sup>‡‡</sup> Variedad más rara color miel de los zafiros que no son azules.

son muy apreciados. También se puede cambiar el color de los zafiros naturales muy oscuros (casi negros) a azul claro.

Detectar este tipo de tratamiento resulta muy difícil ya que la cantidad de berilio que se difunde en el interior del cristal de corindón es muy baja (del orden de algunos  $\mu\text{g/g}$ ).

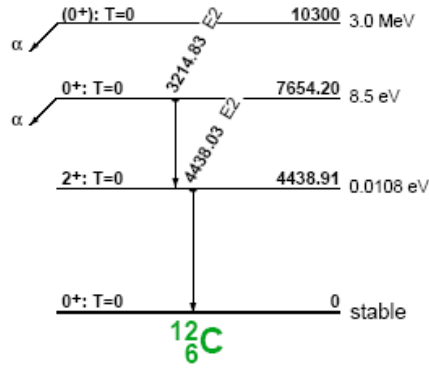
Hasta el momento, los métodos de análisis comúnmente utilizados para la detección de zafiros tratados con berilio son LA/ICP-MS<sup>69</sup>, LIBS<sup>70</sup> (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy o espectroscopía de plasma inducido por láser, en español) o SIMS<sup>71</sup> (Secondary Ion Mass Spectrometry). Estos métodos, tienen la desventaja de que son micro-destructivos.

Como alternativa, el análisis con haces de iones permite, a priori, la medida de concentraciones muy bajas de berilio sin ningún daño sobre las muestras. Además, cuando se utiliza un haz externo se simplifica el análisis y es posible medir rápidamente series de corindones sospechosos. Asimismo, la energía de los iones en el punto de impacto se ajusta fácilmente modulando la distancia recorrida por el haz de iones en el aire.

Los objetivos del presente estudio son valorar la capacidad del método con haces de iones PIGE, para detectar la presencia de trazas de berilio en muestras de corindones tratados, proponer las condiciones experimentales óptimas para la medida y estimar los límites de detección de la técnica.

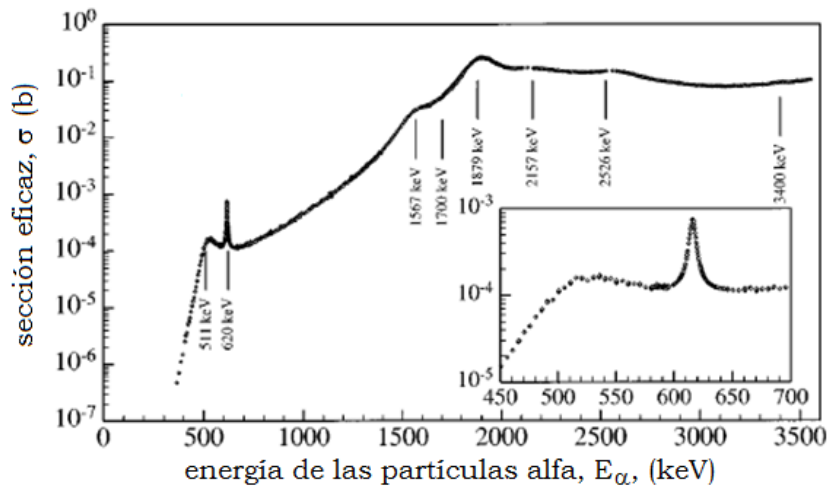
## 4.2 Detección de zafiros tratados con la técnica PIGE

La detección de los rayos gamma de 4439 keV ( $^{12}\text{C } 1 \rightarrow 0$ ) provenientes de la reacción nuclear  $^9\text{Be}(\alpha, n\gamma)^{12}\text{C}$  (valor  $Q = 5.702 \text{ MeV}$ ) permite medir el berilio con una sensibilidad excelente<sup>72,73</sup>. El diagrama que esquematiza las transiciones nucleares posibles para la producción del núcleo  $^{12}\text{C}$  se muestra en la Figura 28.



**Figura 28.** Niveles del núcleo de  $^{12}\text{C}$ . Producto de la reacción se emite un rayo gamma de 4438 keV como resultado de la transición entre el primer nivel excitado y el fundamental<sup>74</sup>.

Aunque la reacción  $^9\text{Be}(\alpha, n\gamma)^{12}\text{C}$  puede producirse a partir de 0.5 MeV<sup>75</sup>, la sección eficaz sólo alcanza valores importantes (algunas centenas de milibarns) a partir de 1.7 MeV<sup>76,77</sup> y alcanza una fracción de barns con un haz de partículas alfa incidente de más de 2 MeV<sup>78</sup> (Figura 29).



**Figura 29.** Sección eficaz experimental de la reacción nuclear  $^9\text{Be}(\alpha, n\gamma)^{12}\text{C}$ . El valor máximo se espera hacia 1879 keV<sup>77</sup>.

Esta misma reacción se ha empleado, en particular, para detectar trazas de berilio en el medio ambiente<sup>79</sup>, utilizando partículas alfa de 5 MeV emitidas por una fuente de  $^{210}\text{Po}$  de 0.16 Ci con la detección del neutrón emitido.

Recordando que el corindón está compuesto básicamente por aluminio y oxígeno, para el caso particular de la detección de berilio en una matriz de este tipo, es importante evaluar las posibles reacciones nucleares que se

produzcan por el impacto de un haz de partículas alfa con este mineral y que den lugar a la producción de rayos gamma en la región cercana 4439 keV.

Para el caso del aluminio, con un haz de  $^4\text{He}^+$ , se produce la reacción  $^{27}\text{Al}(\alpha, p\gamma)^{30}\text{Si}$  ( $Q=2.372$  MeV)<sup>80</sup> en la cual se producen rayos gamma a 2238 keV ( $^{30}\text{Si } 1 \rightarrow 0$ ) y a 3498 keV ( $^{30}\text{Si } 2 \rightarrow 0$ ). La producción de rayos gamma del  $^9\text{Be}$  a 4439 keV entra en competición principalmente con los rayos gamma de la segunda transición nuclear ( $^{30}\text{Si } 2 \rightarrow 0$ ). La eficiencia en la detección, tendrá que ver entonces con el detector utilizado y con la dependencia de la sección eficaz de la reacción nuclear con la energía.

En el presente estudio se utilizó un detector de centelleo BGO. Los detectores de centelleo se caracterizan por una resolución pobre en energía pero poseen una alta eficiencia, por ello, la proximidad del pico del  $^{27}\text{Al}$  a 3498 keV con el del  $^9\text{Be}$  a 4439 keV pueden llevar a errores en la cuantificación.

Para determinar la energía a la cual se deben irradiar las partículas alfa para una detección eficaz del berilio, se debe tener en cuenta, por una parte, que los rayos gamma a 2238 keV se producen a partir de una energía incidente de 1.5 MeV, y los rayos gamma a 3498 keV presentan una serie de resonancias por encima de 2.7 MeV<sup>81,82</sup>.

Así pues, la energía óptima de las partículas alfa se encuentra entre 2.7 y 3.0 MeV. En este rango de energía, la producción de rayos gamma del  $^9\text{Be}$  a 4439 keV es intensa, la del  $^{27}\text{Al}$  a 2238 keV es suficiente para monitorizar la dosis (difícil de medir en un haz externo) y la del  $^{27}\text{Al}$  a 3498 keV es lo bastante débil como para no interferir en la medida del pico a 4439 keV. De esta forma, el espectro de rayos gamma contiene la totalidad de las informaciones y la dosis.

Otra posible reacción nuclear del aluminio que se puede presentar, es la reacción  $^{27}\text{Al}(\alpha, \gamma)^{31}\text{P}$  ( $Q=9.669$  MeV), pero su contribución es despreciable con respecto a la precedente<sup>81</sup>.

Por último, las partículas alfa de unos cuantos MeV no producen ninguna reacción con el núcleo de los átomos de oxígeno del corindón.

Después de la detección de los rayos gamma a 4439 keV, la concentración de berilio se obtiene directamente por comparación con el espectro de rayos gamma del estándar, que contiene una cantidad conocida de este elemento (en el presente caso, un cristal de berilio), según la ecuación 1.36:

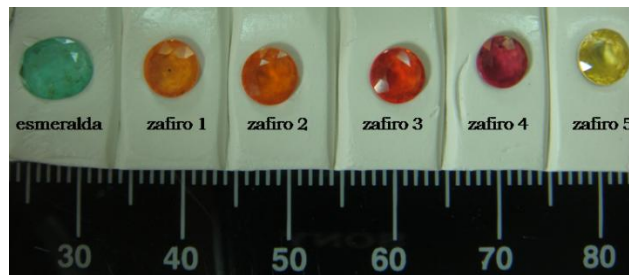
$$C_z = C_z^s \frac{N_y}{N_y^s} \frac{S_z(E_0)}{S_z^s(E_0)} \quad 1.36$$

donde  $N$  es el número de cuentas netas del pico a 4439 keV y  $S$  es la fuerza de frenado. En este caso,  $S_{\text{zafiro}} = 0.92 \text{ keV}/\mu\text{g}/\text{cm}^{-2}$  y  $S_{\text{estándar}} = 0.955 \text{ keV}/\mu\text{g}/\text{cm}^{-2}$ , entonces la relación entre el poder de frenado del zafiro y del estándar es  $\sim 1$ .

## 4.3 Zafiros tratados con berilio

### 4. 3.1 Descripción de las muestras

En este estudio se han analizado cinco zafiros naturales tratados con berilio (Figura 30) donados por el consejero del Laboratoire Français de Gemmologie en Paris, M. Michel Bruley. Los zafiros son pequeños (5 mm) y de varios colores (típicos de zafiros tratados): amarillo, rosa y diferentes tonalidades de naranja.



**Figura 30.** Fotografía de los cinco zafiros analizados por NRA. A la izquierda se muestra la esmeralda de talla ovalada utilizada como estándar de berilio.

La composición de las muestras se estudió previamente por LA-ICP-MS<sup>83</sup> (Tabla 7 del Anexo II). El contenido de berilio encontrado varía entre 8 y 15  $\mu\text{g}/\text{g}$ , lo cual es comúnmente observado en zafiros tratados<sup>71</sup>. En la Tabla 8 se muestra la descripción de las características principales de los zafiros, junto con la cantidad de berilio determinada por la técnica LA-ICP-MS.

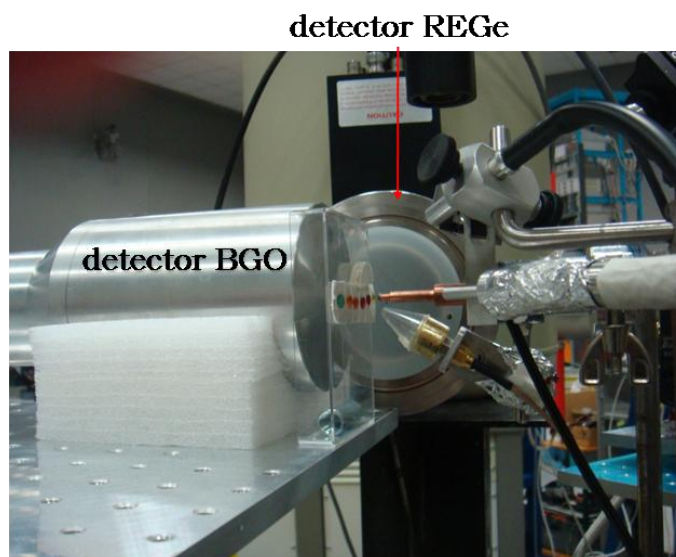
	<b>zafiro</b>					<b>esmeralda</b>
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	
color	naranja	naranja	naranja oscuro	rosado	amarillo	verde
peso (g)	0.1593	0.1540	0.1430	0.1188	0.1604	0.15
Be ( $\mu\text{g/g}$ )*	11.2	8.3	13.2	14.5	11.5	50300

**Tabla 8.** Principales características de las muestras. \* LD: 0.08  $\mu\text{g/g}$

El corindón puro ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) utilizado para estimar el ruido de fondo generado por la matriz del zafiro, es un zafiro sintético. Y finalmente, la esmeralda  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$  se empleó como estándar de berilio (5.04 % de Be).

## 4.4 Montaje experimental

Las medidas se realizaron en la línea del micro-haz externo del CMAM con un haz de partículas alfa de 100  $\mu\text{m}$  de diámetro. El haz de iones  $\text{He}^+$  se extrajo al aire a través de una ventana de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de 200 nm de espesor. A 3 MeV, el haz de iones  $\text{He}^+$  pierde 64 keV en la ventana de salida y 133 keV por cada milímetro recorrido en el aire.



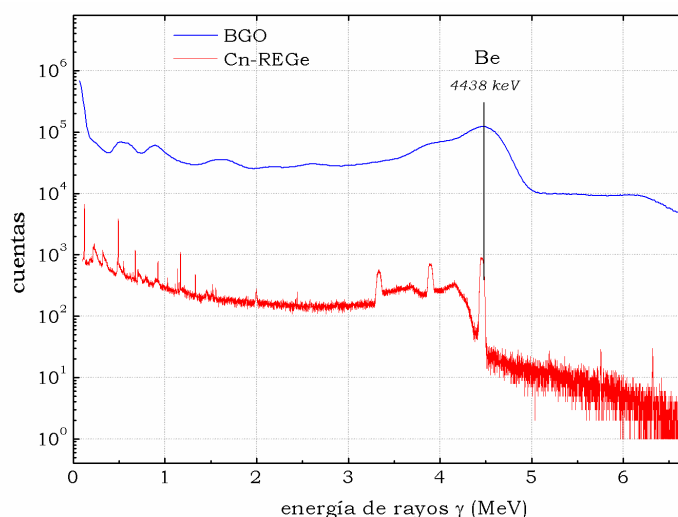
**Figura 31.** Fotografía del montaje experimental en el momento de análisis.

En la Figura 31 se muestra una fotografía del montaje experimental en el momento de análisis. En ella se observa el sistema de detección utilizado, el cual se compone de un detector BGO y un Cn-REGe.



El detector BGO de 3" x 3" posee una eficiencia intrínseca (44%) superior a la de un detector de centelleo de NaI de tamaño idéntico (10%) para los rayos gamma a 4439 keV<sup>84,85</sup>. Como contra partida, el primero presenta una resolución en energía inferior (alrededor de 300 keV) que el segundo. Sin embargo, puesto que en las cercanías de la región a 4439 keV no hay más picos de rayos gamma, la resolución no representa un inconveniente. El detector Cn-REGe sirvió para identificar los picos sobre la muestra de esmeralda, que contiene alta concentración de berilio (14%).

En la Figura 32 se muestra el espectro de la esmeralda utilizada como material de referencia, obtenido con los detectores BGO y Cn-REGe. Como se puede observar, aunque la resolución de este último detector es muy buena, en el caso de la detección de trazas de berilio, la eficiencia del BGO es más útil para el estudio de zafiros tratados.



**Figura 32.** Comparación entre la resolución y la eficiencia de los detectores BGO y Cn-REGe en el espectro de la esmeralda. La línea continua azul representa el espectro obtenido con el detector BGO y la roja al detector Cn-REGe.

El flujo de neutrones producido por la reacción  ${}^9\text{Be}(\alpha, n\gamma){}^{12}\text{C}$ , se monitorizó con el detector de neutrones del equipo de radio-protección.

#### 4.4.1 Determinación de la mejor energía de trabajo

La energía del haz se optimizó con el objetivo de obtener la mejor relación entre la señal de Be frente a los rayos gamma del ruido de fondo producidos por la matriz del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Para ello, se seleccionó el zafiro con mayores niveles de berilio, de la serie de zafiros tratados, es decir, el zafiro 4.

La energía del haz en vacío se mantuvo constante a 3.2 MeV y se varió la distancia  $d$  entre la ventana de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y el punto de impacto del haz sobre la muestra ( $d = 4.6, 3.2, 1.8$  y  $0.3$  mm). Así pues, las partículas alfa llegaron al zafiro con energías de 2.5, 2.7, 2.9 y 3.1 MeV. El tiempo de adquisición de los espectros fue de 1800 s, para obtener valores de carga de alrededor de  $120 \mu\text{C}$ . La corriente del  $\text{He}^+$  varió entre 20 nA y 80 nA y el número de cuentas por segundo fue de alrededor de 4000 cuentas/s.

#### **4.4.2 Análisis de zafiros tratados con berilio**

Los zafiros tratados se analizaron con un haz de 3 MeV, con lo cual la energía con la que las partículas alfa llegaron a la muestra, situada a 1 mm de la ventana de salida, fue de 2.8 MeV. El tiempo de adquisición fue de 2700 s, para obtener valores de carga de alrededor de  $200 \mu\text{C}$ .

#### **4.4.3 Cuantificación del berilio**

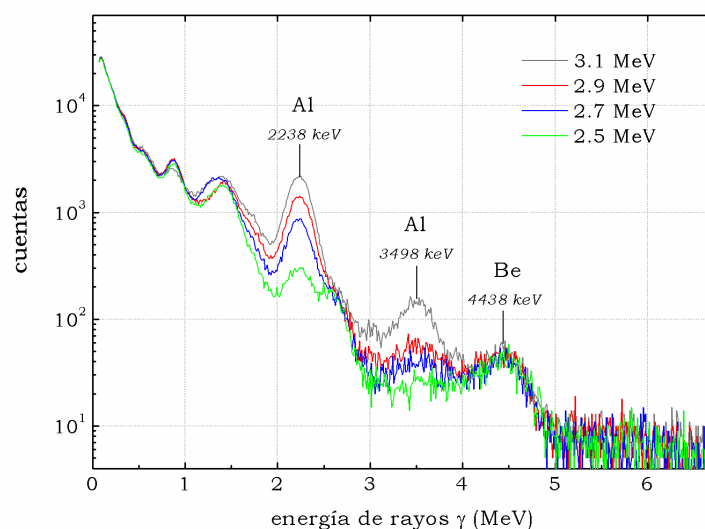
En el espectro PIGE, los rayos gamma del berilio están superpuestos a un ruido de fondo continuo, por lo tanto, para la cuantificación del berilio, se debe aislar el pico a 4439 keV del fondo. El procedimiento de cuantificación del berilio a partir de los espectros se realizó en tres etapas:

1. Normalización de acuerdo a la dosis: Teniendo en cuenta que la cantidad de aluminio es constante en el zafiro, los espectros se normalizan con respecto al área neta (con sustracción del ruido de fondo) del pico del  $^{27}\text{Al}$  a 2238 keV utilizando el programa PlotAndROI<sup>86</sup>.
2. Extracción pico de berilio: Al área total del pico a 4438 keV se les resta el área correspondiente del corindón puro, es decir, el zafiro sintético, con lo cual la contribución de este pico queda relacionada exclusivamente al berilio.
3. Determinación de la composición: Las áreas normalizadas y netas del pico a 4439 keV se convierten en concentración de berilio por comparación, con la composición de este elemento en el estándar de esmeralda ( $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , 14% en masa de berilio).

El límite de detección del berilio, definido como  $3\sqrt{N_f}$  (ecuación 1.20) se determina a partir de los espectros normalizados, en la región del pico a 4439 keV.

## 4.5 Resultados y discusión

Para determinar la energía de trabajo más adecuada, en la Figura 33 se comparan los espectros de rayos gamma obtenidos a las cuatro energías estudiadas (2.5, 2.7, 2.9 y 3.1 MeV).



**Figura 33.** Espectro de rayos gamma del zafiro 4 obtenido con el detector BGO, con un haz de partículas alfa a diferentes energías.

En los espectros se puede ver claramente la presencia de los dos picos de aluminio, producto de la reacción  $^{27}\text{Al}(\alpha, p\gamma)^{30}\text{Si}$ , a 2238 keV ( $^{30}\text{Si } 1 \rightarrow 0$ ) y a 3498 keV ( $^{30}\text{Si } 2 \rightarrow 0$ ), y el pico del berilio ( $^9\text{Be}(\alpha, n\gamma)^{12}\text{C}$ ). La altura de los picos del aluminio aumentan proporcionalmente con la energía del haz y, a partir de 2.9 MeV, el pico a 3498 keV (Tabla 9) crece considerablemente, interfiriendo en la medida del pico de berilio a 4438 keV. Por su parte, el pico del berilio se mantiene prácticamente constante con la energía.

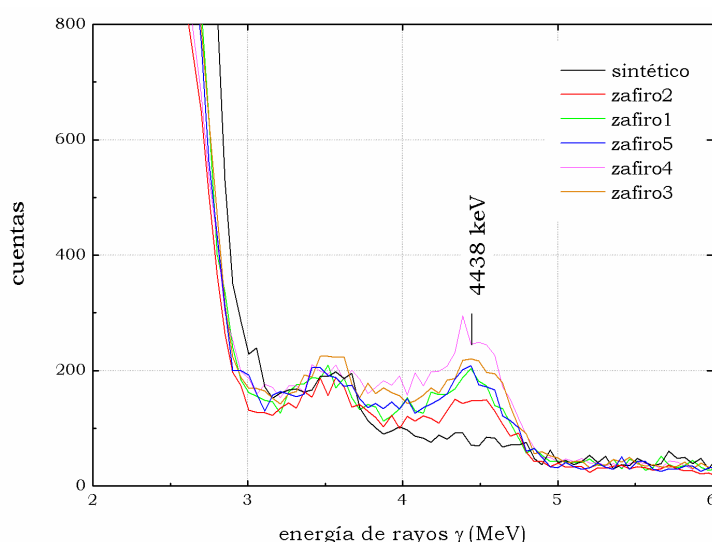
De la Tabla 9 se deduce que para obtener una precisión de 10% sobre la dosis a partir del pico a 2238 keV, es necesario tener una precisión en la energía del haz de alrededor de 50 keV, es decir 0.4 mm en el posicionamiento de la muestra.

<i>energía (MeV)</i>	<i>Área</i>		
	<i>2238 keV</i>	<i>3498 keV</i>	<i>4438 keV</i>
3.1	53699	5696	2451
2.9	35411	2739	2273
2.7	22226	1969	2066
2.5	9407	1344	2134

**Tabla 9.** Área total de los tres picos de interés en el espectro de rayos gamma obtenido con el detector BGO para el zafiro 4.

Aunque de acuerdo con la Figura 33 la energía más idónea para estudiar el berilio en zafiros tratados naturales es 2.5 MeV, por facilidades experimentales, se escogió 2.8 MeV.

Los espectros de rayos gamma de los zafiros analizados, obtenidos a la energía de trabajo (2.8 MeV), se ilustran en la Figura 34.



**Figura 34.** Espectros de rayos gamma de los zafiros analizados, obtenidos con el detector BGO, con un haz de partículas alfa a 2.8 MeV.

En la figura se observa un aumento del pico del berilio a 4438 keV conforme incrementa la composición de este elemento químico. Como se puede ver, el zafiro sintético (que no contiene berilio), no evidencia la detección de rayos gamma a 4438 keV, por lo cual, esta muestra es útil para estimar el ruido de fondo de la matriz de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

De acuerdo al procedimiento descrito en la sección 4.4.3, se obtuvieron las composiciones de berilio que se muestran en la Tabla 10.

<b>zafiro</b>	<b>color</b>	<b>Área neta 4438 keV</b>	<b>NRA Be (ppm)*</b>	<b>LA-ICP-MS Be (ppm)</b>
1	naranja	1181	8.3	11.2
2	naranja	2322	16.3	8.3
3	naranja-oscuro	1763	12.4	13.2
4	rosado	694	4.9	14.5
5	amarillo	1286	9.0	11.5

**Tabla 10.** Composición de berilio obtenida por NRA y por LA-ICP-MS. \*LD= 1 ppm.

Como se puede observar, los valores de berilio obtenidos por NRA varían desde los 4.9  $\mu\text{g/g}$  a los 16.3  $\mu\text{g/g}$ . El límite de detección calculado como 3 veces la raíz cuadrada del ruido de fondo en el pico de rayos gamma a 4439 keV en los cinco zafiros tratados fue de 0.95  $\mu\text{g/g}$ .

Las composiciones determinadas con las dos técnicas (NRA y LA-ICP-MS) muestran que en algunos zafiros como el 1, 3 y 5 los valores difieren en menos del 25% y los otros dos valores se alejan un 96% (zafiro 2) y un 66% (zafiro 4). Este hecho se puede explicar debido a la posible heterogeneidad de las muestras. Las zonas analizadas con las dos técnicas son del orden de unas cuantas decenas de micrómetros (en diámetro), y las medidas se tomaron en lugares diferentes. Además, con el método por ablación láser se analizan varias decenas de micrómetros en profundidad, mientras que con la reacción nuclear, en las condiciones experimentales mencionadas, se estudian 2.7  $\mu\text{m}$  en el corindón. Es posible que los corindones posean un gradiente de concentración, por tanto, es difícil afirmar que las composiciones, a diferentes profundidades sean idénticas.

## 4.6 Conclusiones

El método de análisis por reacciones nucleares ha permitido detectar trazas de berilio en corindones tratados, por difusión de este elemento en el material, sin realizar ningún tipo de daño sobre las muestras. Por tanto, esta técnica resulta efectiva para determinar si una gema se ha sometido al tratamiento basado en la difusión de berilio o no. Esto es muy importante para los gemólogos ya que es una manera de saber si un corindón es natural o no.

En las condiciones empleadas, el límite de detección obtenido ( $1\text{ }\mu\text{g/g}$ ) es suficiente para determinar concentraciones de berilio del orden de las decenas  $\mu\text{g/g}$ , valor típicamente observado en zafiros tratados.

Por otro lado, se ha encontrado que los valores obtenidos en el contenido de berilio por el método de análisis con reacción nuclear difieren mucho de los hallados por métodos clásicos que involucran un micro-muestreo. Esto hace considerar una posible heterogeneidad en la composición de la muestra.

En el análisis de zafiros mediante la técnica NRA, se debe tener en cuenta que el control de la dosis es una de las variables que puede inducir fácilmente a errores. En el presente estudio, la principal fuente de error proviene de la determinación de la dosis por medio del pico a 2238 keV. Para solucionar esto, lo ideal sería poseer un dispositivo externo de medida de dosis.

La fabricación de un estándar de referencia como por ejemplo un zafiro tratado con berilio aseguraría la homogeneidad del material.

Por último, los resultados encontrados son alentadores. Con algunas mejoras de la técnica se puede *ofrecer* este método no destructivo a la comunidad científica.

## Bibliografía

- <sup>1</sup> Poupeau, G.; Bellot-Gurlet, L.; Dorighel, O.; Calligaro, T.; Dran, J.C.; Salomon, J. (1996): «Obsidian circulation in prehispanic times in Colombia and Ecuador: A coupled PIXE/fission track dating approach» *Comptes Rendus de l'Academie de Sciences - Serie IIa: Sciences de la Terre et des Planetes* 323 (5): 443 - 450.
- <sup>2</sup> Calligaro, T.; Dran, J.-C.; Poirot, J.-P.; Querré, G.; Salomon, J.; Zwaan, J.C. (2000): «PIXE/PIGE characterisation of emeralds using an external micro-beam». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 161 - 163: 769 -774.
- <sup>3</sup> Yu, K. N.; Tang, S. M.; Tay, T. S. (2000): «PIXE studies of emeralds». *X-Ray Spectrometry* 29: 267 - 278.
- <sup>4</sup> Gutiérrez, P. C.; Perea, A.; Ynsa, M. D y Climent-Font, A. (2008): «Estudio PIXE y PIGE de gemas en el tesoro torredonjimeno» en *Actas del VII Congreso Ibérico de Arqueometría. España. Editado por Rovira, S, García-Heras, M, Gener, M y Montero, I. ISBN: 9788461285983.*
- <sup>5</sup> Zucchiatti, A.; Cardonia, F.; Pratia, P.; Lucarelli, F.; Mandò, P. A.; Martino, G. P. (1998): «PIXE analysis of pottery from the recovery of a renaissance wreck». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 136 - 138: 893 - 896.
- <sup>6</sup> Demortier, G. (1992): «Ion beam analysis of gold jewelry». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 64: 481 - 487.
- <sup>7</sup> Demortier, G. (1992): «Ion beam studies of archaeological gold jewellery items». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 113: 347 - 353.
- <sup>8</sup> Lövestam, N.E.G.; Swietlicki, E. (1990): «PIXE analysis and imaging of papyrus documents». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 45: 307 - 310.
- <sup>9</sup> Sánchez del Río, M.; Martinetto, P.; Somogyi, A.; Reyes-Valerio, C.; Dooryhée, E.; Peltier, N.; Alianelli, L.; Moignard, B.; Pichon, L.; Calligaro, T.; Dran, J.-C. (2004): «Microanalysis study of archaeological mural samples containing Maya blue pigment». *Spectrochimica Acta Part B* 59: 1619 - 1625.
- <sup>10</sup> Polvorinos del Río, A.; Castaing, J.; Aucouturier, M. (2006): «Metallic nano-particles in lustre glazed ceramics from the 15th century in Seville studied by PIXE and RBS». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 249: 596 - 600.
- <sup>11</sup> Calligaro, T.; Mossmann, A.; Poirot, J. P.; Querré, G. (1998): «Provenance study of rubies from a Parthian statuette by PIXE analysis». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 136 - 138: 846-850.
- <sup>12</sup> Gutiérrez, P. C.; Perea, A.; Ynsa, M. D y Climent-Font, A. (2008): «Estudio PIXE y PIGE de gemas en el tesoro torredonjimeno» en *Actas del VII Congreso Ibérico de Arqueometría. España. Editado por Rovira, S, García-Heras, M, Gener, M y Montero, I. ISBN: 9788461285983.*
- <sup>13</sup> Perea, A.; Climent-Font, A.; Fernández-Jiménez, M.; Enguita, O.; Gutiérrez, P.C.; Calusi, S.; Migliori, A.; Montero, I. (2006): «The visigothic treasure of Torredonjimeno (Jaén, Spain): A study with IBA techniques». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 249: 638 - 641.
- <sup>14</sup> Gihwala, D.; Jacobson, L.; Peisach, M.; Pineda, C.A. (1984): «Determining the origin of 18th and 19th century pottery and glasses using PIXE and PIPPS». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 3: 408-411.

- 
- <sup>15</sup> Cholewa, M.; Kwiatek, W. M.; Jones, K. W.; Schidlovsky, G.(1987): «Elemental concentrations in bones from an ancient egyptian mummy and from a contemporary man». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 22: 423 - 425.
- <sup>16</sup> Fernández-Navarro, J. M. (2003): *El vidrio. Constitución, fabricación, propiedades*. Madrid, CSIC, 3ª ed., pp. 49 - 55. ISBN: 8400081587
- <sup>17</sup> Fernández-Navarro, J. M. (2003): *El vidrio. Constitución, fabricación, propiedades*. Madrid, CSIC, 3ª ed., pp. 3 - 32. ISBN: 8400081587
- <sup>18</sup> Gratuze, B.; Janssens, K. (2004): «Provenance analysis of glass artefacts» Capítulo 15 en *Non-Destructive Microanalysis of Cultural Heritage Materials*. K. Janssens y R. Van Grieken, Elsevier. XLII: 663-712. ISBN: 0444507388
- <sup>19</sup> Goffer, Z. (2007): «Sand: Glass, Glaze, and Enamel». Capítulo 3 en *Archaeological chemistry*. 2da edición. John Wiley and Sons, New York. ISBN: 0471252883.
- <sup>20</sup> Henderson, J. (2000): *The science and archaeology of materials, An Investigation of Inorganic Materials*. London. Routledge. ISBN: 0415199336
- <sup>21</sup> Picon, M. ; Vichy, M. (2003): «D'orient en Occident: l'origin du verre à l'époque romaine et durant le haut Moyen Âge», en: D. Foy, M- D. Nenna (Eds.), *Echange et commerce du verre dans le monde antique*, Actes du colloque, pp. 17 - 31.
- <sup>22</sup> Freestone, I. C. (2006): *Glass production in Late Antiquity and the Early Islamic period: a geochemical perspective*, en: M. Maggetti y B. Messiga (Eds.), *Geomaterials in Cultural Heritage, Special Publications 257*, Geological Society London, pp. 201- 210. ISBN: 1862391955.
- <sup>23</sup> Gratuze, B.; Blet-Lemarquand, M.; Barrandon J. -N. (2001): «Mass spectrometry with laser sampling: A new tool to characterize archaeological materials». *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 247 (3): 645 - 656.
- <sup>24</sup> Freestone, I.C. (2005): «The Provenance of Ancient Glass through Compositional Analysis». *Materials Research Society Symposium Proceedings* 852: 1 - 14.
- <sup>25</sup> Wedepohl, K. H.; Baumann, A. (1999): «The use of marine molluscan shells for Roman glasses and local raw glass production in the Eifel area (Western Germany)». *Short Communication*.
- <sup>26</sup> Freestone, I.C.; Leslie, K.A.; Thirlwall, M.; Gorin-Rosen, Y. (2003): «Strontium isotopes in the investigation of early glass production: Byzantine and early Islamic glass from the near east». *Archaeometry* 45 (1): 19 - 32.
- <sup>27</sup> Ubaldi, M.; Veritiz, M. (2003): «Scientific Analyses of Glasses from Late Antique and Early Medieval Archeological Sites in Northern Italy». *Journal of Glass Studies* 45: 115 - 137
- <sup>28</sup> Gómez-Tubío, B.; Ontalba Salamanca, M. Á.; Ortega-Feliu, I.; Respaldiza, M. Á.; Amores Carredano, F.; González-Acuña, D. (2006): «PIXE-PIGE analysis of late roman glass fragments». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 249: 616 - 621.
- <sup>29</sup> Pliny (1963): *Natural History*. W. H. S. Jones (Ed), Loeb Classical Library 330, Cambridge, Mass. y London. Volumen 8.
- <sup>30</sup> Reuleaux, F. (1889): *Fabricación y Elaboración del vidrio. Los grandes inventos*. Madrid. ISBN: 8497612876. pp 595.
- <sup>31</sup> Fernández-Navarro, J. M. (2003): *El vidrio. Constitución, fabricación, propiedades*. Madrid, CSIC, 3ª ed., pp. 32- 38. ISBN: 8400081587



- <sup>32</sup> Schreiner, M. (2004): «Corrosion of historic glass and enamels». En *Non Destructive Microanalysis of Cultural Heritage Materials, Comprehensive Analytical Chemistry XLII*, Janssens K, Van Grieken R (eds), Elsevier. Amsterdam, p 716. ISBN: 0444507388.
- <sup>33</sup> Adriaens, A. (2005): «Non-destructive analysis and testing of museum objects: An overview of 5 years of research». *Spectrochimica Acta Part B* 60: 1503 – 1516.
- <sup>34</sup> Mäder, M.; Grambole, D.; Herrmann, F.; Neelmeijer, C.; Schreiner, M.; Woiseschläger, G. (1998): «Non-destructive evaluation of glass corrosion states». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 136 - 138: 863 – 868.
- <sup>35</sup> Smit, Z.; Pelicon, P.; Vidmar, G.; Zorko, B.; Budnar, M.; Demortier, G.; Gratuze, B.; Sturm, S.; Necemer, M.; Kump, P.; Kos, M. (2000): «Analysis of medieval glass by X-ray spectrometric methods». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 161 - 163: 718 – 723.
- <sup>36</sup> Smit, Z.; Pelicon, P.; Holc, M.; Kos, M. (2002): «PIXE/PIGE characterization of medieval glass». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 189: 344 – 349.
- <sup>37</sup> Gómez-Tubío, B.; Ontalba Salamanca, M. Á.; Ortega-Feliu, I.; Respaldiza, M. Á.; Amores Carredano, F.; González-Acuña, D. (2006): «PIXE-PIGE analysis of late roman glass fragments». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 249: 616 – 621.
- <sup>38</sup> Zucchiatti, A.; Canonica, L.; Prati, P.; Cagnana, A.; Roascio, S.; Climent-Font, A. (2007): «PIXE analyses of V – XVI century glasses from the archaeological site of San Martino di Ovaro (Italy)». *Journal of Cultural Heritage* 8: 307 – 314.
- <sup>39</sup> Smit, Z.; Jezeršek, D.; Knific, T.; Istenic, J. (2009): «PIXE-PIGE analysis of Carolingian period glass from Slovenia». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 267: 121 – 124.
- <sup>40</sup> Calligaro, T. (2008): «PIXE in the study of archaeological and historical glass». *X-Ray Spectrometry* 37: 169 – 177.
- <sup>41</sup> Brill, R. H. (1994): *Chemical Analyses of Early Glasses*, Corning: The Corning Museum of Glass. vol 2, p 544. ISBN: 0872901424.
- <sup>42</sup> Martínez-Caballero, S.; Prito-Vázquez, German. (2002). *Duración romano*. El yacimiento arqueológico de los Mercados de Duración en Historia Digital.
- <sup>43</sup> NIST. National Institute of Standards and Technology. URL: <http://www.nist.gov/index.html>
- <sup>44</sup> StatSoft, Inc. (2004). *STATISTICA* (data analysis software system), version 7. URL: <http://www.statsoft.com>.
- <sup>45</sup> Verità, M.; Arena, M. S.; Carruba, A. M.; Santopadre, P. (2008): «Roman glass: Art and technology in a 4th century A.D. *opus sectile* in Ostia (Rome)». *Journal of Cultural Heritage* 9: e16 - e20.
- <sup>46</sup> Verità, M.; Renier, A.; Zecchin, S. (2002): «Chemical analyses of ancient glass findings excavated in the Venetian lagoon». *Journal of Cultural Heritage* 3: 261 – 271.
- <sup>47</sup> Fleming, S. J. (1999): *Roman glass: Reflections on Cultural Change*. University of Pennsylvania Museum of Archaeology and Anthropology. Philadelphia, p 140. ISBN: 0924171731.

- 
- <sup>48</sup> Pérez-Arantegui, J.; Molera, J.; Larrea, A.; Pradell, T.; Vendrell, M.; Borgia, I.; Brunetti, B.G.; Cariati, F.; Fermo, P.; Mellini, M.; Sgamellotti, A.; Viti, C. (2001): «LusterPottery from the Thirteenth Century to the Sixteenth Century: A Nanostructured Metallic Thin Metallic Film». *Journal of the American Ceramic Society* 84 (2): 442 – 446.
- <sup>49</sup> Borgia, I.; Brunetti, B.; Mariani, I.; Sgamellotti, A.; Cariati, F.; Fermo, P.; Mellini, M.; Viti, C.; Padeletti, G. (2002): «Heterogeneous Distribution of Metal Nanocrystals in Glazes of Historical Pottery» *Applied Surface Science* 185: 206 – 216.
- <sup>50</sup> Pradell, T.; Molera, J.; Smith, A. D.; Tite, M. S. (2008): «The invention of lustre: Iraq 9th and 10th centuries AD». *Journal of Archaeological Science* 35 (5): 1201 – 1215.
- <sup>51</sup> Pradell, T.; Molera, J.; Roque, J.; Smith, A. D.; Crespo, D.; Pantos, E.; Vendrell, M. (2005): «Ionic-exchange mechanism in the formation of medieval lustre decorations». *Journal of the American Ceramic Society* 88 (5): 1281 – 1289.
- <sup>52</sup> Molera, J.; Bayés, C.; Roura, P.; Crespo, D.; Pradell, T. (2007): «Key parameters in the production of medieval lustre colours and shines». *Journal of the American Ceramic Society* 90 (7): 2245 – 2254.
- <sup>53</sup> Helary, D.; Darque-Ceretti, E.; Aucouturier, M. (2005): «Contemporary golden-like lusters on ceramics: Morphological, chemical, and structural properties». *Journal of the American Ceramic Society* 88 (11): 3218 – 3221.
- <sup>54</sup> Kreibig, U.; Vollmer, M. (1995): *Optical Properties of Metal Cluster*. Springer Series in Materials Science 25. Springer, Berlin. ISBN: 3540578366.
- <sup>55</sup> Polvorinos del Rio, A.; Castaing, J.; Aucouturier, M. (2006): «Metallic nanoparticles in lustre glazed ceramics from the 15th century in Seville studied by PIXE and RBS». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 249: 596 – 600.
- <sup>56</sup> Chabanne, D.; Bouquillon, A.; Aucouturier, M.; Dectot, X.; Padeletti, G. (2008): «Physico-chemical analyses of Hispano-Moresque lustred ceramic: a precursor for Italian majolica?». *Applied Physics A* 92: 11 – 18.
- <sup>57</sup> SIMNRA. Matej Mayer. URL: <http://www.rzg.mpg.de/~mam/>
- <sup>58</sup> Fluegel, A. (2007): «Global model for calculating room-temperature glass density from the composition». *Journal of American Ceramic Society* 90 (8): 2622 – 2625.
- <sup>59</sup> Mason, R. B. (2004): «Shine like the sun. Lustre-painted and associated pottery from the Medieval Middle East». *Bibliotheca Iranica: Islamic Art and Architecture series 12*, Mazda Publishers, Inc., Costa Mesa Canada..
- <sup>60</sup> Pradell, T.; Molera, J.; Smith, A. D.; Tite, M. S. (2008): «Early Islamic lustre from Egypt, Syria and Iran (10th to 13th century AD)». *Journal of Archaeological Science* 35: 2649 – 2662.
- <sup>61</sup> Padeletti, G.; Ingo, G. M.; Bouquillon, A.; Pages-Camagna, S.; Aucouturier, M.; Roehrs, S.; Fermo, P. (2006): «First-time observation of Mastro Giorgio masterpieces by means of non-destructive techniques». *Applied physics A* 83 (4): 475 – 483.
- <sup>62</sup> Pradell, T.; Molera, J.; Pantos, E.; Smith, A. D.; Martin, C. M.; Labrador, (2008): «Temperature resolved reproduction of medieval lustre». *Applied Physics A* 90: 67 – 93.
- <sup>63</sup> Torquato, S. (1995): «Nearest-neighbor statistics for packing of hard spheres and disks». *Physical Review E* 51 (4): 3170 – 3182.
- <sup>64</sup> Shiang, J. J.; Heath, J. R.; Collier, C. P.; Saykally, R. J. (1998): «Cooperative phenomena in artificial solids made from silver quantum dots: the importance of classical coupling». *Journal of Physical Chemistry B* 102 (18): 3425 – 3430.

- <sup>65</sup> Pradell, T.; Climent-Font, A.; Molera, J.; Zucchiatti, A.; Ynsa, M. D.; Roura, P.; Crespo, D. (2007): «Metallic and nonmetallic shine in luster: An elastic ion backscattering study». *Journal of Applied Physics* 101 (10): 103518-1 - 103518-8.
- <sup>66</sup> Cornelis, K.; Cornelius, H. (1998). «Manual de Mineralogía». Cuarta edición. Ed Reverté, S. A. Barcelona, España. ISBN: 84 291 4607 5. pp 418, 662.
- <sup>67</sup> Plinio El Viejo. (1972): «Livre XXXVII». Trad. E. de Saint-Denis, ed. Les Belles Lettres, Paris.
- <sup>68</sup> Emmett, J. L.; Scarratt, K.; McClure, S. F.; Moses, T.; Douthit, T. R.; Hughes, R.; Novak, S.; Shigley, J. E.; Wang, W.; Bordelon, O.; Kane, R. E. (2003): «Beryllium diffusion of ruby and sapphire». *Gems and Gemology* 39 (2): 84 – 135.
- <sup>69</sup> Guillon, M.; Gunther, D. (2001): «Quasi 'non-destructive' laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry fingerprinting of sapphires». *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 56 (7): 1219 - 1231.
- <sup>70</sup> Krzemnicki, M. S; Hänni, H. A.; Walters, R. A. (2004): «A new method for detecting Be diffusion-treated sapphires: Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)». *Gems & Gemology* 40 (4): 314 – 322.
- <sup>71</sup> McClure, S. F.; Moses, T.; Wang, W.; Hall, M.; Koivula, J. I. (2002): «A new corundum treatment from Thailand». *Gems & Gemology* 38 (1): 86 – 90.
- <sup>72</sup> McMillan J.W. (1992): «Accelerator methods for the determination of beryllium». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 66: 118 – 125.
- <sup>73</sup> Lappalainen, R.; Anttila, A.; Räisänen, J. (1983): «Absolute  $\alpha$ -induced thick target gamma-ray yields for the elemental analysis of light elements». *Nuclear Instruments and Methods* 212: 441 – 444.
- <sup>74</sup> Lederer, C. M.; Shirley, V. S.; Browne, E. (1978): *Table of isotopes*. Wiley-Interscience, New York. ISBN: 0471041793.
- <sup>75</sup> Davids C. N. (1968): «A study of  $(\alpha, n)$  reactions on  $^9\text{Be}$  and  $^{13}\text{C}$  at low energies». *Nuclear Physics A* 110: 619 – 636.
- <sup>76</sup> Van der Zwan, L.; Geiger, K. W. (1970): «The  $^9\text{Be}(\alpha, n)^{12}\text{C}$  cross section between 1.5 and 7.8 MeV». *Nuclear Physics A* 152: 481 – 494.
- <sup>77</sup> Kunz, R.; Barth, S.; Denker, A.; Drotleff, H. W.; Hammer, J. W.; Knee, H.; Mayer, A. (1996): «Determination of the  $^9\text{Be}(\alpha, n)^{12}\text{C}$  reaction rate». *Physical Review C* 53: 2486 – 2495.
- <sup>78</sup> Obst, A. W.; Grandy, T. B.; Weil, J. L. (1972): «Reaction  $^9\text{Be}(\alpha, n)^{12}\text{C}$  from 1.7 to 6.4 MeV». *Physical Review C* 5 (3): 738 – 754.
- <sup>79</sup> Fam Ngok Chyong, Ter-Akop'yan G. M.; Kabachenko, A. P. (1986): «A method of determining beryllium from the  $(\alpha, n)$  reaction». *Atomic Energy* 61 (2): 636 – 638.
- <sup>80</sup> Kuperus J. (1965): «Protons from the alpha-particle bombardment of  $^{27}\text{Al}$ ». *Physica* 31 (7): 1069 – 1080.
- <sup>81</sup> De Voigt, M. J. A.; Regenboog, D. A.; Grootenhuis, J.; Van der Leun, C. (1971): «Levels of  $^{31}\text{P}$  from  $\alpha$ -particle capture in  $^{27}\text{Al}$ ». *Nuclear Physics A* 176: 97 – 109.
- <sup>82</sup> Wang, C. W.; Lin, E. K.; Hsuand, S. W.; Hsu, Y. C. (1991): «Resonances in  $^{27}\text{Al}+\alpha$  Reaction at  $E_\alpha=3.4\text{-}6.4$  MeV». *Journal of the Physical Society of Japan* 60: 114 – 121.
- <sup>83</sup> Trabajo realizado por M. Jean-Jacques Peucat del Laboratoire de Géochimie isotopique et de Géochronologie. CNRS – UMR 6118 – Université de Rennes 1.

---

<sup>84</sup> Gierlik, M.; Batsch, T.; Moszynski, M.; Szczesniak, T.; Wolski, D.; Klamra, W.; Perot, B.; Perret, G. (2006): «Comparative study of large NaI(Tl) and BGO scintillators for the EUROpean Illicit TRAfficking Countermeasures Kit Project». IEEE Transactions on Nuclear Science 53 (3): 1508 – 1514.

<sup>85</sup> Perret, G.; Perot, B.; Artaud, J-L.; Mariani, A. (2006): «EURITRACK tagged neutron inspection system design». Journal of Physics 41: 375 – 383

<sup>86</sup> Programa desarrollado por Laurent Pichon en el C2RMF.

## CAPÍTULO IV

### *Estudio de hachas de la Edad de Bronce por PIXE y difracción de neutrones*

---

*Aunque las ventajas de las técnicas IBA han quedado demostradas en los capítulos precedentes, en algunas ocasiones es necesario complementar sus resultados con otras técnicas de análisis. La difracción de neutrones es una técnica no destructiva y no invasiva que resulta útil en el estudio de bronce arqueológicos ya que puede aportar información complementaria a las técnicas IBA.*

*En el estudio de materiales metálicos arqueológicos existen algunos problemas básicos que se presentan en la determinación cuantitativa de los componentes elementales. Uno de ellos es la heterogeneidad del propio material, especialmente en el caso de aleaciones de bronce muy plumadas donde las concentraciones varían según la zona analizada. Por otro lado, la presencia de pátinas como producto de la oxidación del objeto puede llevar a estimaciones erróneas de la composición química.*

*En el presente capítulo se muestra el carácter complementario de la técnica PIXE con la difracción de neutrones en el estudio de hachas de finales de la Edad del Bronce. La técnica PIXE se empleó para determinar la composición elemental de las piezas, mientras que con la difracción de neutrones se cuantificaron las fases presentes. En base a estas dos técnicas, se realizó una distinción entre el tipo de aleación Cu-Sn o Cu-Sn-Pb empleada en la fabricación de los objetos.*



## **Contenido**

1. Bronces antiguos .....	191
1.1 Deterioro de bronce antiguos .....	192
1.2 Análisis de bronce antiguos con técnicas IBA.....	193
1.3 Análisis de bronce antiguos con ND-TOF .....	194
2. Hachas de bronce del asentamiento de Laias.....	196
2.1 Descripción de las muestras.....	197
2.2 Montaje experimental.....	198
2.3 Resultados y discusión.....	201
2.4 Conclusiones .....	210
Bibliografía .....	212

---



## 1. Bronces antiguos

El bronce es una aleación compuesta por cobre, estaño y otros metales que pueden estar presentes en pequeñas cantidades. Fue la primera aleación de importancia obtenida por el hombre. Aunque las fechas varían en función de la ubicación geográfica, se estima que los primeros objetos de bronce aparecieron en torno al 3000 a. C<sup>1</sup>. Las primeras piezas de cobre aleadas con estaño, generalmente armas y herramientas de caza, sustituyeron a las previas de cobre ya que eran más fáciles de trabajar y podrían llegar a ser más duras. Aunque la producción de herramientas de bronce disminuyó a partir de la Edad de Hierro, éste continuó utilizándose en ornamentos y vasijas.

La dureza del bronce viene determinada por el contenido de estaño de la aleación. Un bronce con un alto contenido de estaño (entre 15 y 27%) es duro, mientras que otro con bajo contenido de estaño (menos del 14%) será más blando bajo las mismas condiciones de manufactura<sup>2</sup>. Como contrapartida, las aleaciones con un contenido de estaño en el rango de 8 a 10%, son las más óptimas ya que proporcionan una adecuada resistencia y son más fáciles de trabajar. Por tanto, hay que encontrar un compromiso entre la dureza y las propiedades mecánicas que se desean alcanzar. La abundancia de este elemento en la composición del bronce también se puede ver afectada por la disponibilidad de una mena de estaño cerca del área de producción.

En la Península Ibérica se comienza a añadir plomo a las aleaciones cobre-estaño a partir de los momentos finales de la Edad del Bronce<sup>3</sup>. Esta adición de plomo reduce el punto de fusión de la mezcla y hace aumentar la fluidez y el tiempo de solidificación de la aleación fundida<sup>4</sup>. Como resultado, los bronce plomados son más adecuados en los procesos de fundición con

molde. También se cree que la introducción de este metal podría indicar dificultades en el suministro de los otros elementos de la aleación, cobre o estaño, como parece que ocurrió en el noroeste de la Península Ibérica<sup>5</sup>.

En función del contenido de plomo de un objeto, se puede saber si este metal se añadió intencionalmente a la aleación para mejorar las propiedades de fundición, o si está presente como una impureza resultante de la mena. Niveles mayores del 2% en este elemento se suelen valorar como parte intencional de la aleación, debido a que, en algunos tipos de minerales es posible obtener cobre con impurezas altas de plomo<sup>6</sup>. Por otro lado, la presencia de este metal en el bronce, se ha utilizado, para determinar la procedencia de los objetos por medio de la medida de las relaciones isotópicas del plomo<sup>7,8</sup>.

En el caso de aleaciones de bronce muy plumadas, la formación de diferentes fases metálicas durante el enfriamiento del metal, así como la formación de segregados, particularmente de plomo debido a su baja solubilidad en el cobre, hacen difícil determinar con precisión las proporciones presentes de los elementos aleados.

En el Mediterráneo, incluyendo la mayor parte de la Península Ibérica, la metalurgia en la Edad de Bronce Final, se caracterizó por la utilización de las aleaciones de Cu-Sn, mientras que las aleaciones de bronce plumadas prevalecieron en las áreas atlánticas (Islas Británicas, regiones noroccidentales de Francia y de la Península Ibérica)<sup>9</sup>.

### 1.1 Deterioro de bronce antiguos

Los bronce procedentes de yacimientos arqueológicos, sufren un gran número de procesos químicos complejos, a través de los cuales las capas superficiales del metal se convierten en cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) y en varios tipos de cloruros y/o carbonatos de cobre.

Los principales agentes de corrosión del bronce en enterramientos son el aire y la humedad del terreno. El proceso de corrosión es particularmente rápido cuando el suelo está cerca de aguas subterráneas ya que éstas

sirven de vehículo para disolver el dióxido de carbono y varios cloruros y sulfatos, los cuales reaccionan químicamente con el cobre y sus aleaciones.

Es bien conocido que el cobre y sus aleaciones se oxidan rápidamente. En general, prácticamente en todos los bronce enterrados se forma una capa de cuprita adyacente al metal. El paso siguiente es la formación de varios tipos de sales de  $\text{Cu}^{+2}$ , que, dadas sus propiedades químicas, se pueden eliminar de la superficie. Al igual que el cobre, el plomo y el estaño se oxidan fácilmente, pero en este caso, los productos de corrosión que se forman son estables e insolubles y por tanto, tienden a permanecer en la capa superficial del objeto. Como resultado, la composición de la capa superficial de la pieza de bronce difiere de la del material original, presentando un empobrecimiento de cobre y, normalmente, con concentraciones más altas de plomo y estaño<sup>10,11</sup>.

Otra de las características de los bronce antiguos procedentes de enterramientos, es la presencia de inclusiones de cobre no-aleado con el estaño. Muchos autores coinciden en que este cobre no aleado puede ser producto o bien, de la mezcla incompleta de los metales durante el moldeo, o bien, de un proceso de eliminación selectiva de estaño del bronce produciendo cobre residual<sup>12,13,14</sup>.

## 1.2 Análisis de bronce antiguos con técnicas IBA

La determinación de los componentes presentes en las aleaciones de bronce puede ayudar a establecer las diferencias cronológicas y/o geográficas de los objetos. Por ejemplo, la presencia de cinc en un bronce, sería un indicio de que el objeto se fabricó después del siglo I a. C (en la parte oeste de la región Mediterránea), ya que en la antigüedad se presentaron dificultades tecnológicas para la producción de latones<sup>15,16</sup>.

Aunque se han empleado varias de las técnicas de análisis con haces de iones como PIXE, RBS y PIGE para el estudio de bronce arqueológicos<sup>17</sup>, es la primera de ellas la que más se ha utilizado en la determinación de la composición química de estos materiales<sup>18,19,20,21</sup>. Por su parte, la técnica PIGE se ha usado para reconocer cualitativamente la presencia de Na y Al

(provenientes de la pátina) y RBS ha servido para diferenciar grados de corrosión en diferentes muestras<sup>17</sup>.

En el análisis de bronce antiguos con PIXE, el principal inconveniente radica en la presencia de capas de pátina, producto de las condiciones atmosféricas a las que se han expuesto los objetos. El espesor de una pátina puede ser de varias centenas de micrómetros, y con PIXE se analizan las primeras decenas de micrómetros, por lo tanto, la medida de la composición elemental puede dar resultados erróneos, a no ser que dicha capa se elimine<sup>22</sup>.

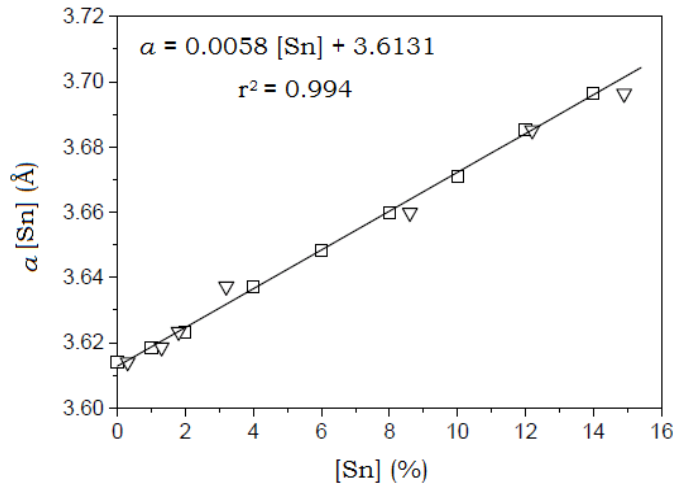
En el presente estudio, la técnica PIXE se ha utilizado para determinar la composición química de bronce de finales de la Edad del Bronce – principios de la Edad del Hierro, con el objetivo de conocer la tecnología de manufactura y los materiales utilizados.

### 1.3 Análisis de bronce antiguos con ND-TOF

La aleación de bronce se produce al reemplazarse los átomos de cobre por átomos de estaño en la estructura cristalina del cobre. El material resultante es más duro que el cobre pero funde a temperaturas más bajas. Aunque la incorporación de estaño no cambia el tipo de estructura cristalina, se produce una expansión de la celda unidad, ya que los átomos de este elemento son más grandes que los de cobre. De esta forma, la determinación del grado de expansión en la celda unidad por ND-TOF, permite precisar el contenido de estaño y el tipo de bronce, por medio de la medida de los parámetros de red. Además, con ND-TOF es posible identificar y cuantificar las capas de corrosión o pátina.

Los cambios en la estructura de grano y en la microestructura se identifican normalmente a través de la inspección de la posición (espaciado  $d$ ), anchura (FWHM) e intensidades de los picos en el difractograma experimental y su posterior comparación con modelos teóricos. Así pues, para el caso del bronce, se observa un desplazamiento en el espaciado  $d$  del cobre, como consecuencia de la incorporación de estaño.

Para cuantificar el estaño presente en una aleación de bronce, en el ISIS se ha determinado la dependencia del parámetro de celda  $a$  con la composición de estaño. Para ello, se fabricaron, siguiendo los procesos llevados a cabo en la antigüedad, varios ejemplares estandarizados de bronce con diferentes cantidades de estaño y se observó la variación de  $a$  (Figura 1)<sup>23</sup>. La relación resultante es perfectamente lineal hasta composiciones de estaño de 14%.



**Figura 1.** Dependencia entre el parámetro de red y el contenido de estaño. La línea continua negra y los cuadrados representan el ajuste experimental<sup>23</sup>.

El análisis por difracción proporciona información indirecta acerca de la composición química de la aleación de cobre por medio de la medida de los parámetros de red. En este tipo de análisis, se asume que  $a$  varía linealmente en función de la concentración del elemento aleado, como estaño o cinc. Sin embargo, para el caso de aleaciones ternarias Cu-Sn-Zn, ND-TOF no distingue un intercambio de estaño por cinc en la medida del parámetro de red. Por esta razón, es importante complementar los análisis con la técnica PIXE, que confirmará la presencia o no del cinc.

El caso del plomo es totalmente diferente. Este metal no se introduce en la estructura del cobre, forma segregados, y por lo tanto puede ser fácilmente identificado y cuantificado por ND-TOF.

Por otro lado, ND-TOF brinda información cuantitativa de inclusiones (si las hay) y de depósitos procedentes de procesos de oxidación o reducción en la superficie o el interior de las piezas. A diferencia de PIXE, estas fases (cuando producen señales medibles) no representan un impedimento en el análisis.

En este trabajo, ND-TOF se ha utilizado junto a PIXE, como técnica complementaria para el estudio de piezas de bronce provenientes del asentamiento de Laias. Los objetos se analizaron con el objetivo de conocer su composición, determinar y cuantificar las fases presentes, y distinguir el tipo de bronce empleado.

## 2. Hachas de bronce del asentamiento de Laias

Una de las características de la Edad del Bronce es la evolución de las armas, entre ellas, destacan las hachas de bronce. Dependiendo de la época y el lugar de fabricación, existían diferentes tipos de hachas: de talón, de cubo, de apéndices, planas o discoidales.

Las hachas de talón se produjeron en la denominada Edad del Bronce Final (1100 – 700 a. C). Las hachas de talón con una o dos anillas se consideran producciones típicas de la zona atlántica de la Península Ibérica en esta época. La funcionalidad de este tipo de hachas no está totalmente clara ya que debido a la presencia de plomo, son muy frágiles como para ser usadas para cortar<sup>24</sup>, ya que además suelen aparecer formando depósitos. En los momentos de transición Bronce Final-Edad del Hierro hacen su aparición las hachas de cubo, las cuales son menos frecuente en la Península Ibérica que las hachas de talón, aunque son predominante en otras zonas de la Europa Atlántica.

En este estudio, se han analizado hachas de talón provenientes del poblado de Laias, situado en la ribera del río Miño, unos 14 kilómetros al Oeste de Orense<sup>25</sup>. Este lugar, de características muy favorables para la ocupación, fue habitado desde el final de la Edad del Bronce hasta finales de la época romana. En esta amplia secuencia cronológica se desarrollaron diferentes culturas, que en su evolución dejaron sobre el yacimiento las huellas de sus diferentes formas de vida.

Según las excavaciones arqueológicas, se piensa que en sus comienzos (finales de la Edad de Bronce-principios de la Edad del Hierro), el poblado fue un pequeño núcleo. Posteriormente, el poblado se convertiría en un asentamiento mucho más amplio que perduraría hasta finales de la Edad de Hierro, época en la cual sufre un abandono, aunque no total, ya que en algunos puntos del poblado aparecen materiales romanos y una ocupación residual en el siglo III-IV d. C.

## 2.1 Descripción de las muestras

Los objetos analizados en el presente estudio son parte de las excavaciones de 1997 realizadas como consecuencia de la construcción de la autovía Rías Baixas. Además de las hachas, en el estudio se incluyó una fibula de codo (rota en dos partes), una punta de lanza y un colgante amorcillado procedentes del mismo yacimiento.

Los objetos de bronce, pertenecientes al momento de transición entre finales de la Edad del Bronce Final – principios de la Edad del Hierro, que se estudiaron fueron:

- Un hacha de cubo completa (H): hueca en la parte superior.
- Un fragmento de hacha de cubo (FH1): hueco en la parte superior
- Un fragmento de filo de hacha de talón (FH2): macizo
- Un fragmento de filo de hacha (FH3): maciza
- Una fibula\* de codo en dos fragmentos macizos: pequeña (Fip) y grande (Fig)
- Un colgante amorcillado (CA) macizo
- Una punta de lanza (PL) hueca

Las fotografías de las piezas y su dibujo esquemático se muestran respectivamente en la Tabla 1 y en la Figura 1 del Anexo III.

---

\* Pieza metálica utilizada para unir o sujetar dos prendas.

Los análisis PIXE se realizaron sobre el hacha de cubo completa (H) y los tres fragmentos de hacha FH1, FH2 y FH3, mientras que la técnica de ND se aplicó a todas las muestras.

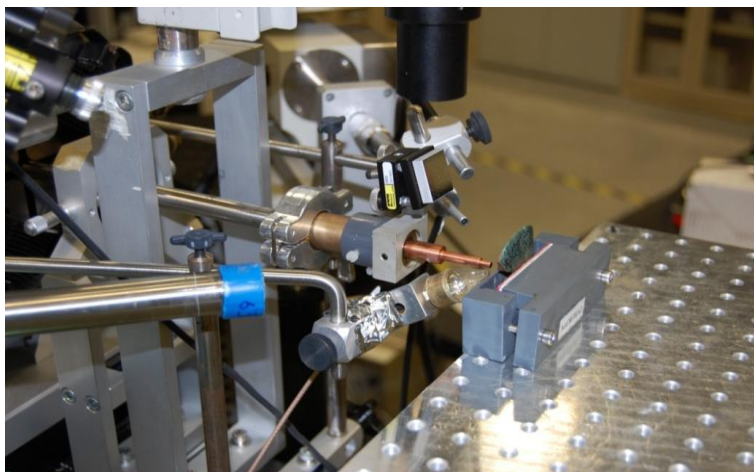
### **2.1.1 Preparación de las muestras**

Para las medidas por PIXE, se pulió una pequeña zona (menos de 3 mm<sup>2</sup>) de las piezas con el objetivo de eliminar la capa de corrosión que presentaban los broncees. Por su parte, para los análisis por ND no fue necesario ningún tratamiento previo sobre las muestras.

## **2.2 Montaje experimental**

### **2.2.1 Medidas por PIXE**

Las medidas de PIXE se realizaron en la línea del micro-haz externo del CMAM con un haz de protones a 3 MeV y 200 µm de diámetro. Los protones llegaron a la muestra, situada a 3 mm de la ventana de salida, con una energía aproximada de 2990 keV. El tiempo de adquisición fue de 600 s, para obtener valores de carga entre 1.6 y 2.0 µC.



**Figura 2.** Fotografía del montaje experimental en el momento de análisis de un fragmento de hacha (FH3).



<b>detector</b>	<b>flujo He</b>	<b>filtro</b>	<b>finalidad</b>	<b>análisis*</b>
Gr-10	No	-	rayos X (elementos mayoritarios)	GUPIX
Gr-80	No	Co (15 µm)	rayos X (elementos traza)	GUPIX

**Tabla 1.** Resumen general de las condiciones del experimento en las medidas PIXE sobre las hachas de talón. \*La adquisición de los espectros se realizó con el programa GONITROL.

En la Figura 2 se muestra una fotografía del montaje experimental en el momento del análisis y en la Tabla 1 se resume el sistema de detección (descrito en la sección 2.2.4 del capítulo II).

Los materiales de referencia utilizados para el análisis PIXE fueron: BNF (British Non-Ferrous, Metals Technology Centre) C50, MBH Analytical Limited<sup>26</sup> UE 10 y UE 50.

Teniendo en cuenta la conocida heterogeneidad de los bronce arqueológicos, las cuatro muestras se midieron en diferentes puntos de análisis.

### **2.2.2 Medidas por TOF-ND**

Las medidas de difracción de neutrones se realizaron en la estación INES (Italian Neutron Experimental Station)<sup>27</sup> de la instalación ISIS.

La estación INES se localiza en la línea N8 de ISIS, a 22.8 m del moderador de velocidad, inmediatamente después del espectrómetro TOSCA<sup>28</sup>. Tras pasar por TOSCA, el haz de neutrones se colima para obtener tamaños de alrededor de 38 mm en la posición de medida de INES. La estación está equipada con su propio obturador de tal forma que tanto TOSCA como INES pueden operar casi independientemente uno del otro.

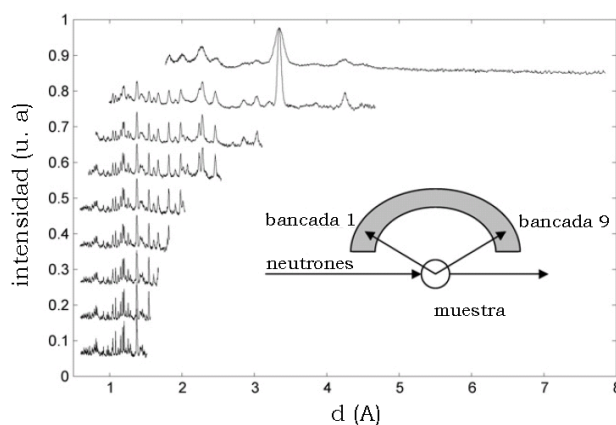
La cámara donde se colocan las muestras es de 80 cm de diámetro externo por 90 cm de alto (aproximadamente 0.5 m<sup>3</sup> de volumen efectivo). En la parte superior, se puede desplazar completamente una tapa permitiendo el posicionamiento de las muestras, las cuales pueden ser de gran tamaño (Figura 3).



**Figura 3.** Fotografía de la cámara donde se introducen las muestras.

La cámara posee además, cuatro ventanas ópticas que permiten adaptar cámaras de vídeo al montaje con el objetivo de realizar una inspección visual durante el experimento, aunque en el presente estudio no fue necesario.

INES está equipada con un difractómetro de neutrones de tiempo de vuelo (TOF) compuesto por 144 detectores  $^3\text{He}$  distribuidos en 9 bancadas de 16 detectores cada uno, cubriendo un rango de ángulos  $2\theta$  de  $11^\circ$  a  $170^\circ$  en el plano horizontal de dispersión. De este modo, en un análisis rutinario se obtiene de cada una de las nueve bancadas un difractograma que cubre un cierto rango de espaciado  $d$  (Figura 4).



**Figura 4.** Ejemplo de nueve difractogramas, verticalmente desplazados (para mayor claridad), obtenidos con las nueve bancadas de detectores en INES<sup>29</sup>.

Para el posicionamiento de las muestras, algunas piezas se envolvieron en una lámina de aluminio o vanadio.

La conversión de tiempo de vuelo  $t$  a espaciado  $d$  se realiza de acuerdo a la ecuación 1.45, aunque, existen programas como ARIEL<sup>†</sup> que realizan el

<sup>†</sup> Programa de tratamiento de datos utilizado en todos los difractómetros de ISIS.

procesamiento de todos los datos de una forma rápida y simultánea y, en su caso, además sustrae los picos del aluminio, utilizado como soporte para suspender las muestras en la cámara.

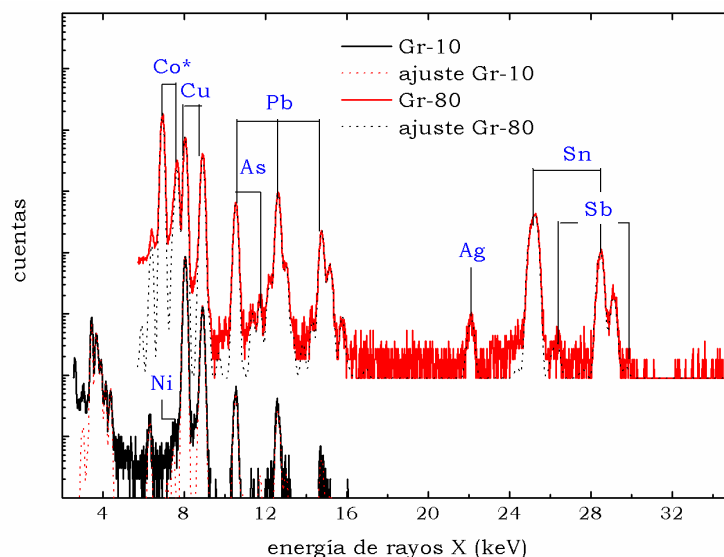
El análisis de datos basado en la aplicación del método de Rietveld se realizó con el programa GSAS<sup>30</sup> (General Structure Analysis System) utilizando la interfase EXPGUI<sup>31</sup>. Los 9 difractogramas recogidos para cada muestra fueron analizados simultáneamente.

En la Tabla 2 del Anexo III se muestran las condiciones experimentales.

## 2.3 Resultados y discusión

### 2.3.1 Medidas por PIXE

Mediante el análisis PIXE se detectaron y cuantificaron los componentes elementales de las hachas de bronce, es decir, Mn, Fe, Ni, Cu, As, Ag, Sn, Sb y Pb. En la Figura 5 se muestran los espectros de rayos X tomados en el hacha de cubo (H-p3), obtenidos con los dos detectores de rayos X.



**Figura 5.** Espectro PIXE de H-p3, obtenido con un haz de protones a 2.9 MeV. La línea negra representa el espectro obtenido con el detector Gr-10 para los elementos mayoritarios, con su correspondiente ajuste (en puntos rojos) por GUPIX y la línea roja, el espectro obtenido con el detector Gr-80 para los elementos traza, con su ajuste en puntos negros. Co\*: pico asociado al filtro utilizado.

En los espectros se identifican claramente los picos de los elementos mayoritarios, cobre ( $K\alpha$  y  $K\beta$ ), estaño ( $K\alpha$  y  $K\beta$ ) y plomo ( $L\alpha$ ,  $L\beta$  y  $L\gamma$ ). Las trazas de arsénico se detectaron a través de la línea  $K\beta$  de este elemento, la cual tiene una energía ligeramente menor que la  $L\beta$  del plomo. La señal del cobalto proviene de la fluorescencia del filtro, por los rayos X provenientes del objeto. Este filtro se empleó, en el detector Gr-80, para absorber los rayos X del cobre y permitir la detección de los elementos traza.

La tabla de resultados con la composición elemental obtenida al analizar los cuatro fragmentos de bronce con la técnica PIXE se puede ver en la Tabla 3 del Anexo III. A modo de resumen, en la Tabla 2 se muestra la composición promedio de los objetos estudiados.

	<b>H</b> <b>n=6</b>	<b>FH1</b> <b>n=4</b>	<b>FH2</b> <b>n=4</b>	<b>FH3</b> <b>n=3</b>
Ni	0.09 (0.014)	0.137 (0.017)	0.167 (0.017)	0.115 (0.016)
Cu	65 (4)	69 (3)	49 (5)	81 (5)
As	0.45 (0.14) <sup>†</sup>	0.33 (0.006) <sup>°</sup>	0.59 (0.15) <sup>&amp;</sup>	1.0 <sup>*</sup>
Ag	0.135 (0.022)	0.14 (0.05)	0.037 <sup>*</sup>	0.12 (0.05)
Sn	22 (4)	23 (3)	19.2 (1.7)	9.9 (0.4)
Sb	0.187 (0.022)	0.17 (0.04) <sup>°</sup>	-	-
Pb	12.5 (2.0)	7.3 (1.2)	31 (7)	8 (4)

**Tabla 2.** Promedio de las composiciones elementales de los cuatro bronce analizados con la técnica PIXE. Los datos están expresados en % en peso y el valor entre paréntesis representa la desviación estándar del promedio. n= número de datos. Dato obtenido con \* n=1, °n=2, &n=3, †n=5.

A partir de los resultados se observa que las muestras analizadas por PIXE corresponden a una aleación ternaria de Cu-Sn-Pb con bajos niveles de impurezas de Ni, As, Ag y Sb. Las concentraciones de Co, Zn, Au y Bi se encuentran por debajo del límite de detección de la técnica. Con la ausencia de cinc se confirmó que todas las piezas eran realmente bronce.

Tres de las cuatro muestras analizadas (H, FH1 y FH2) presentan composiciones típicas de piezas de bronce con alto contenido en estaño (entre el 15% y 27%), mientras que el objeto FH3 contiene aproximadamente 10% de estaño.

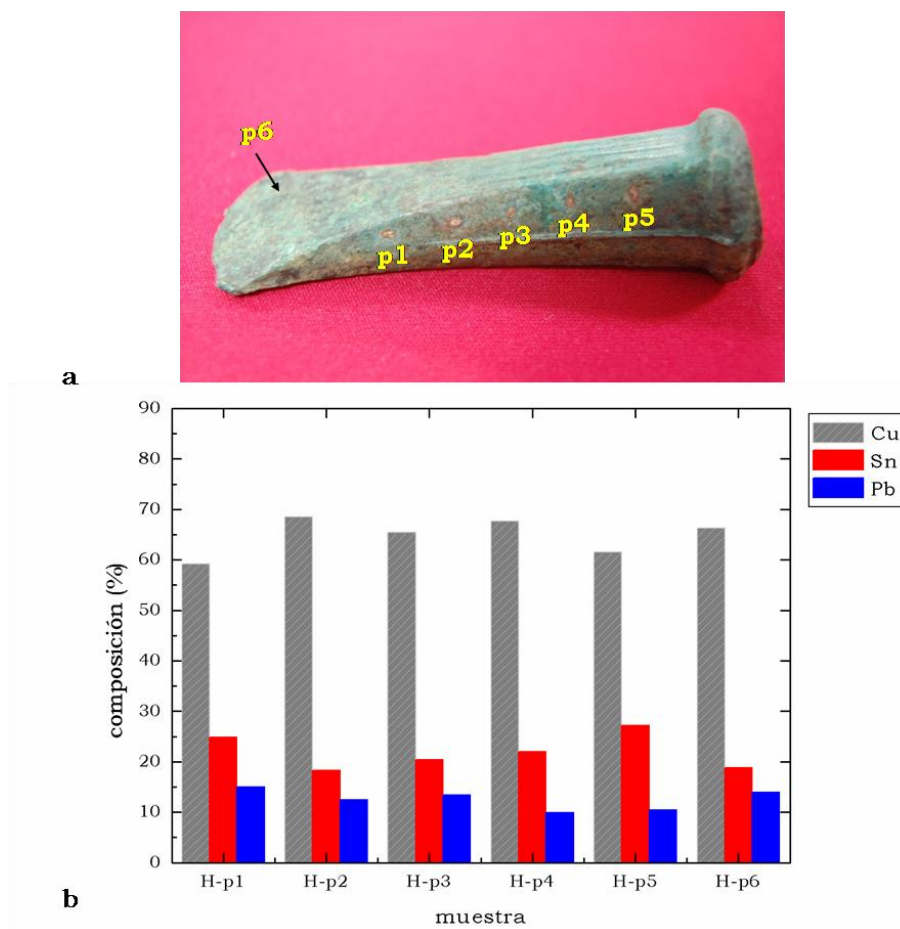
Con respecto al contenido de plomo, es remarcable la alta cantidad de este elemento en el objeto FH2 (~31%) con respecto a las otras muestras. Este hecho demuestra un proceso de fabricación diferente para este fragmento. En el hacha, el contenido de este elemento no superó el 15% mientras que en los fragmentos FH1 y FH3 presentaron los valores más bajos de plomo (sólo en un punto se alcanzó el 10%).

Aunque cabe la posibilidad de que las concentraciones de estaño y plomo estén sobre-valoradas debido a los posibles restos de pátina, las piezas analizadas se pueden clasificar en tres grupos, en función de los resultados por PIXE:

- Bronce con alto contenido de estaño y niveles de plomo alrededor del 10% (H y FH1).
- Bronce con alto contenido de estaño y plomo (FH2).
- Bronce con bajo contenido de estaño y niveles de plomo alrededor del 10% (FH3).

Se sabe que el contenido de plomo en las aleaciones de bronce no es homogéneo. Durante el proceso de fabricación, el plomo sufre una separación de fases en el estado sólido, que depende fuertemente de su baja solubilidad en el cobre y de las condiciones en las que se ha enfriado el molde. Por tanto, es posible encontrar diferencias significativas en el porcentaje de plomo entre la parte superior y la inferior de un objeto<sup>29</sup>. Para evaluar esto, se realizaron seis análisis a lo largo del hacha. En la Figura 6 se muestra la composición de Cu, Sn y Pb y una fotografía de los puntos estudiados.

Como se puede observar, no se evidencia una variación significativa de la cantidad de plomo. Si el enfriamiento hubiera sido rápido, con una cantidad tan elevada de plomo se hubiera producido una segregación irregular. En cambio, al ser lento, la distribución de este metal pesado es más homogénea. Sin embargo, se debe tener en cuenta, que la disposición del plomo depende además de la posición de la pieza en el momento de ser enfriada. Las otras muestras tampoco mostraron cambios importantes en los niveles de plomo (Tabla 3 del Anexo III).

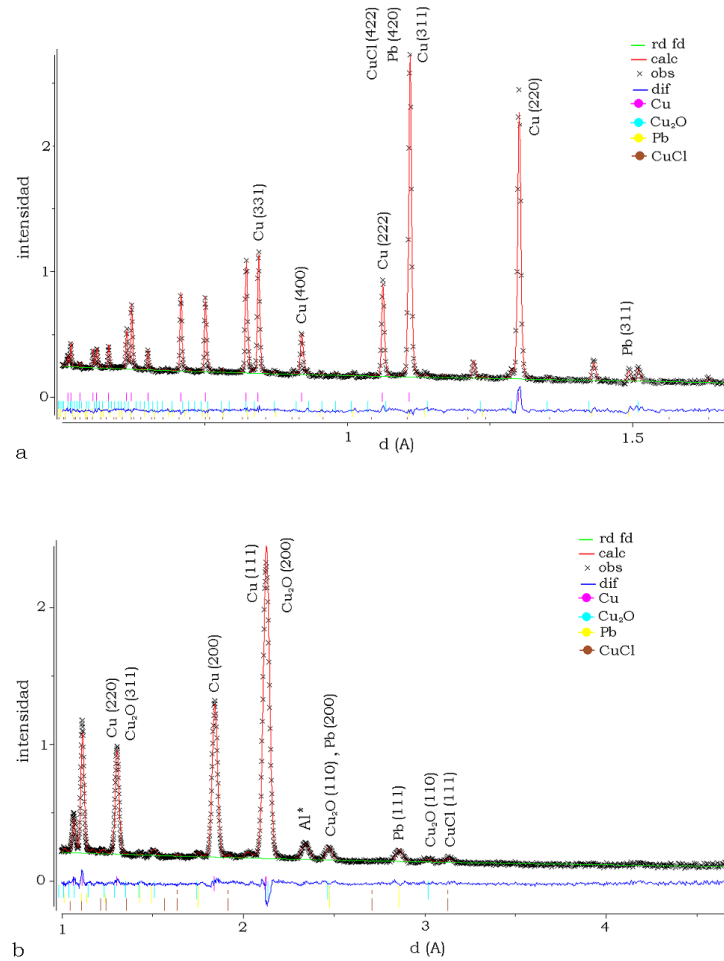


**Figura 6.** a. Fotografía del hacha con los puntos analizados y b. Composición de Cu, Sn y Pb en % peso.

### 2.3.2 Medidas por ND-TOF

A través de ND-TOF, para cada análisis, se obtuvieron 9 difractogramas procedentes de las nueve bancadas de detectores. Los picos de difracción en los difractogramas se relacionan con el espaciado de red  $d$  de cada una de las fases cristalinas presentes en los bronce. El ajuste de dos de las nueve bancadas de la pieza H-z3 se muestra en la Figura 7.

Los resultados muestran que la fase  $\alpha(\text{Cu})$  del bronce, con estructura cúbica centrada en las caras (FCC), predomina en los difractogramas, aunque también se identifican otras fases. En particular, se advierte la presencia de cuprita y nantokita ( $\text{CuCl}$ ), provenientes de la capa de corrosión de los objetos, y de plomo (picos de Bragg a 2.86, 2.44 y 1.51 Å).



**Figura 7.** Difractogramas de la bancada 3 (a) y 8 (b) del hacha de cubo H-z3 obtenido por ND-TOF. Los caracteres “X” simbolizan los datos experimentales, la línea continua roja los valores calculados con el método Rietveld por GSAS, la verde el ruido de fondo y la azul la diferencia entre los datos experimentales y los calculados. Las fases Cu, Cu<sub>2</sub>O, Pb y CuCl se identifican respectivamente, con pequeñas líneas color rosado, cian, amarillo y marrón, en la parte baja de cada gráfica. \*Aluminio utilizado como porta-muestra en la cámara.

Los resultados obtenidos por medio del método Rietveld, se muestran en la Tabla 3.

En la tabla se observa que los parámetros de red del bronce son mayores comparados con los de cobre puro (FCC, parámetro de red  $a=3.615 \text{ \AA}$ ) debido a la sustitución de iones cobre por iones de mayor tamaño (estaño). La estimación de la cantidad de estaño en la aleación se ha determinado interpolando el valor del parámetro de red  $a$  encontrado, sobre la ecuación de la recta obtenida en la gráfica de la Figura 1.

<i>muestra</i>	<i>a</i> (Å)	<i>Sn</i> (±0.5)	<i>bronce</i> (±0.2)	<i>Cu<sub>2</sub>O</i>	<i>Pb</i>	<i>CuCl</i>	<i>Cu</i>
Fig	3.678	10.9	94.2	3.847	-	0.326	1.669
Fip	3.680	11.4	88.4	11.202	-	0.366	-
CA	3.677	10.8	94.3	1.925	2.620	0.920	0.242
PL	3.691	13.2	72.7	24.406	-	0.0457	2.242
H-z1	3.678	11.0	86.5	7.292	3.945	2.292	-
H-z2	3.676	10.7	90.8	1.934	6.972	0.252	-
H-z3	3.677	10.8	90.7	2.031	6.674	0.554	-
H-z4	3.677	10.7	87.5	6.539	3.337	2.636	-
H-z5	3.678	10.9	85.5	7.989	3.395	3.134	-
FH1	3.679	11.1	96.0	1.324	2.697	0.0187	-
FH2-z1	3.695	13.8	76.1	5.724	16.762	-	1.413
FH2-z2	3.694	13.6	75.9	0.811	22.875	-	0.418
FH3	3.650	6.3	94.8	2.289	2.882	0.0281	-

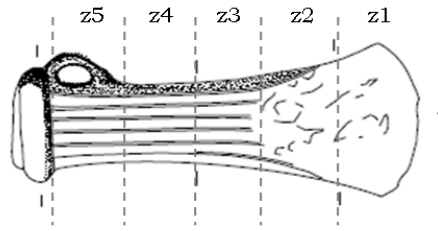
**Tabla 3.** Parámetro de red *a* de las muestras, cantidad de estaño en la aleación Cu-Sn y cuantificación de fases (bronce, Cu<sub>2</sub>O, Pb, CuCl y Cu), obtenidos con la técnica ND-TOF. Las composiciones están expresadas en % en peso.

Los contenidos de estaño para Fig, Fip, CA, H y FH1 varían ligeramente alrededor del 11%, mientras que FH2 contiene valores un poco superiores (13.7 %) y FH3 posee menor cantidad (6.3 %). Estos resultados revelan que las muestras Fig, Fip, CA, H, FH1 y FH2 son más resistentes y se trabajaron más fácilmente que la FH3.

En las piezas CA, H, FH1, FH2 y FH3 se confirmó la presencia de plomo, el cual, debe encontrarse formando segregados. Los objetos CA, FH1 y FH3 exhibieron valores muy bajos de plomo (~ 2.7 %), contrariamente a FH2, que contiene alrededor de 20%. En el hacha la concentración de plomo varió en función de la zona analizada. Por su parte, en la fibula (Fig y Fip) y PL, no se detectaron niveles de este elemento.

De forma similar a cuando se utilizó la técnica PIXE, con ND-TOF también se analizó el hacha en diferentes zonas (Figura 8), con el objetivo de encontrar una variación sistemática en la composición de plomo por la decantación en el proceso de enfriado.





**Figura 8.** Diagrama de las zonas analizadas en el hacha (H).

En este caso, el contenido de plomo es menor (entre el 3% y 4%) en el filo (z1) y en el borde de la pieza (donde hay menor cantidad de material por la presencia del agujero de empuñadura, z4 y z5), mientras que en la parte central (maciza, z2 y z3) el valor aumentó al 6.6-6.9% (Tabla 3). Por lo tanto, no es posible relacionar la concentración de plomo con el proceso de enfriado, ya que ésta parece estar más influenciada con la morfología de la pieza.

Este mismo procedimiento realizado sobre el fragmento FH2 muestra un mayor contenido de plomo en el borde inferior que en el superior. Sin embargo, al tener sólo dos puntos, es difícil establecer alguna conclusión.

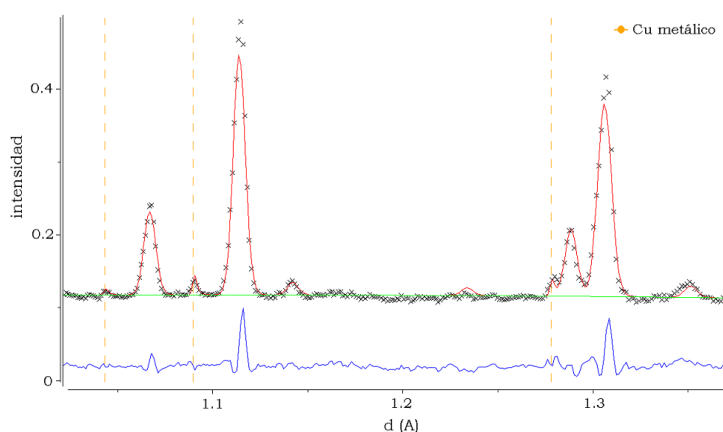
En general, el análisis de las diferentes fases, en las distintas zonas de la misma pieza (Figura 8), muestra composiciones variables (Tabla 3), sugiriendo la heterogeneidad de la pátina.

El estado de conservación de los objetos, se evaluó con la identificación de las fases de corrosión de las piezas. En todos los objetos, se observa la presencia de cuprita (Tabla 3) como el principal producto de alteración, aunque también es posible su formación en el proceso de moldeado. El análisis de las muestras Fip y PL, revela un alto grado de alteración con niveles significativos de cuprita (11% y 24%, respectivamente) junto con una ligera cantidad de nantokita. La presencia de nantokita es un signo seguro de la degradación del metal<sup>2</sup>, y por tanto, es la evidencia indudable de que casi todos los bronce (a excepción de FH2) están altamente oxidados. Notese que Fip y Fig son dos partes de una misma pieza, sin embargo, la primera de ellas presenta mayor grado de oxidación.

La zona hueca del hacha (Hz4 y Hz5) y el filo (Hz1), muestran mayor contenido de Cu<sub>2</sub>O y CuCl con respecto a las otras partes analizadas del hacha. Este hecho es de esperar, teniendo en cuenta que estas zonas del

hacha están, o bien más expuestas al ambiente, por tener mayor área superficial, o bien son las más utilizadas (el caso del filo).

La presencia de los picos a 1.09, 1.27, 1.80 y 2.08 Å en cuatro de las muestras (Fig, CA, PL y FH2) reveló la presencia de cobre no aleado. En la Figura 9 se muestra el difractograma de la punta de lanza, PL, donde se advierten los picos característicos de este metal, señalados con la línea discontinua naranja.



**Figura 9.** Difractograma de la muestra PL donde se observan los picos correspondientes a Cu en estado metálico en las posiciones que indica la línea discontinua naranja. Los caracteres “X” simbolizan los datos experimentales, la línea roja los valores calculados con el método Rietveld por GSAS, la verde el ruido de fondo y la azul la diferencia entre los datos experimentales y los calculados.

La presencia de este cobre sin alear puede tener dos posibles explicaciones:

- Una mezcla incompleta de los metales durante el moldeo.
- En fases ricas en estaño, con bajos niveles de oxígeno (como ocurre al interior del objeto), la corrosión tiene lugar a través de la pérdida de estaño con lo cual se elimina el eutectoide<sup>‡</sup> y se produce una re-deposición de Cu en los espacios interdendríticos.

En fases ricas en estaño, se han observado ambos comportamientos con análisis metalográficos en bronce antiguos<sup>32,33</sup>. Teniendo en cuenta que en ninguno de los difractogramas obtenidos se observan picos de otra fase, lo más probable es que haya habido una mezcla incompleta de los metales.

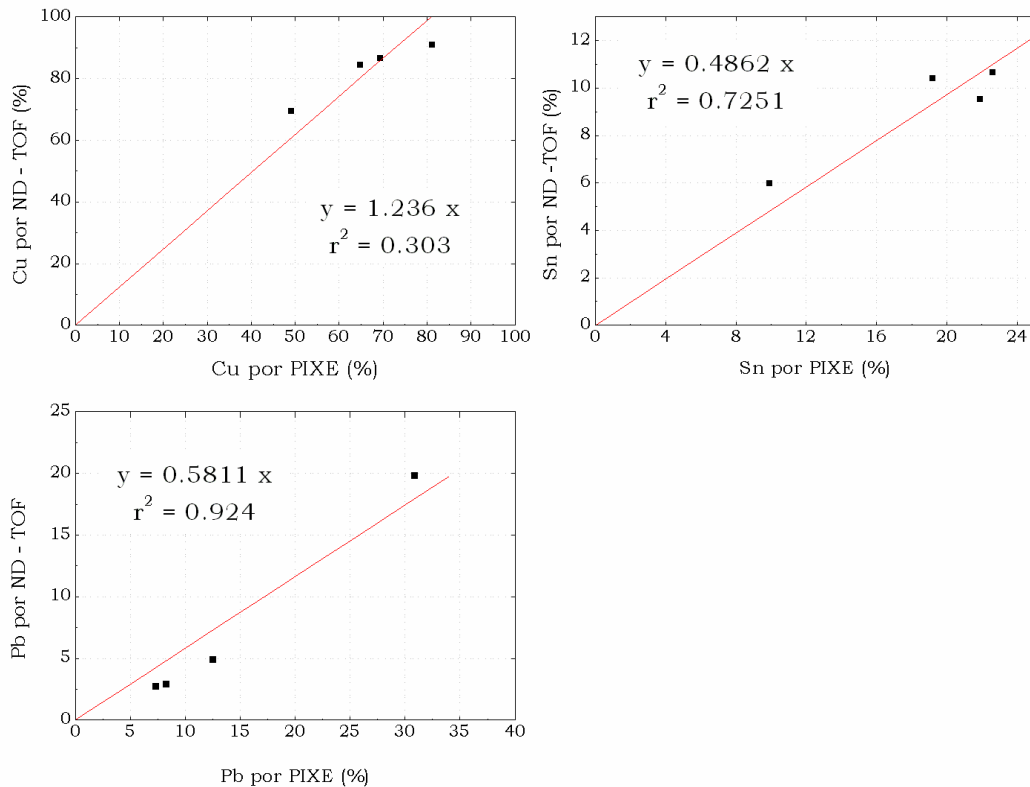
---

<sup>‡</sup> Mezcla coherente de fases sólidas resultante de la transformación eutectoide.

En el caso de la punta de lanza la propia morfología externa de la pieza señala que es un producto mal fundido o resultado de un fallo de fundición. La elevada presencia de cobre metálico que no llegó a fundirse y por tanto, no se aleó con estaño debió ser consecuencia de una baja temperatura de trabajo que ocasionó finalmente una fundición del objeto incompleta y mala.

### 2.2.3 Comparación de los resultados PIXE y ND-TOF

La composición química determinada con las dos técnicas de análisis, PIXE y ND-TOF, se muestra en la Figura 10. En ella, el Sn en el bronce se ha normalizado al 100% de la muestra y el Cu, representa la sumatoria de las contribuciones de este elemento en el bronce,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}$  y Cu sin alear.



**Figura 10.** Composiciones de Cu, Sn y Pb determinadas con las técnicas PIXE y ND-TOF. La composición de Cu y Sn, determinada por ND-TOF se ha normalizado al 100 % del material (ver texto). Los datos están expresados en % en peso.

Como se puede observar, todas las gráficas de la Figura 10 presentan una recta con pendiente positiva, lo cual demuestra que los elementos cobre, estaño y plomo siguen la misma tendencia. Sin embargo, los valores de las composiciones, difieren en gran medida.

Teniendo en cuenta que con ND-TOF se examina un volumen mucho mayor de la pieza que con PIXE, los resultados aportados por ND-TOF son más representativos de la composición del metal. Además, debido a los posibles residuos de pátina, se puede presentar una sobreestimación en las medidas PIXE de los contenidos de plomo y estaño.

Ambas técnicas coinciden en el hecho de que el plomo se añadió intencionalmente a las muestras CA, H, FH1, FH2 y FH3, seguramente, con el objetivo de aumentar la fluidez de la mezcla y disminuir el punto de solidificación durante el proceso de fundición.

## 2.4 Conclusiones

Las técnicas PIXE y ND-TOF se han utilizado con éxito para la caracterización de bronce antiguos.

Las técnicas resultaron ser complementarias para el estudio de las hachas de talón. Por un lado, con la técnica PIXE se determinaron los elementos mayoritarios y traza de las muestras arqueológicas. La ausencia de Zn certificó que todas las piezas eran realmente bronce. La técnica mostró su capacidad para detectar bajas concentraciones de impurezas de Ag, As y Sb. Y por otro, con la técnica ND-TOF se determinaron y cuantificaron las fases cristalinas de bronce, cuprita, nantokita, plomo y cobre no aleado. Además, a partir de la media del parámetro de red se estableció la cantidad de estaño que se incorporó en la estructura cristalina del cobre.

Además, por medio de la técnica ND-TOF, fue posible evaluar el estado de conservación de las piezas a través de la identificación y cuantificación de los productos de corrosión y alteración de los bronce, en este caso cuprita y nantokita. Con esta información fue posible estimar el grado de corrosión de las piezas.

Por medio de los resultados obtenidos con la técnica PIXE se realizó una clasificación de los objetos de acuerdo al tipo de bronce. Las piezas H y FH1 resultaron ser bronce con alto contenido de estaño y porcentajes de plomo cercanos al 10%. FH2 se catalogó como un bronce con alto contenido de

estaño y altos niveles de plomo (~33%) y finalmente, FH3, como un bronce con bajos contenidos de estaño y plomo.

De acuerdo a la clasificación conocida para el bronce según la cantidad de estaño, la composición de este elemento, determinada por ND-TOF asigna todas las muestras como del tipo bronce con bajo contenido de estaño (<14%). Sin embargo, se observó claramente que la concentración de Sn junto con la de Pb, presenta comportamientos diferentes dependiendo de la pieza analizada:

- La muestra FH3 presenta niveles muy bajos de Sn (~6.3%) y contenido de Pb cercanos al 2.8%.
- CA y FH1 muestran composiciones de estaño y plomo de aproximadamente 11% y 2.7%, respectivamente.
- La fibula (Fip y Fig) presenta contenidos de estaño cercanos al 11%, sin plomo.
- La pieza FH2 contiene alrededor de 13.4% de estaño y alta cantidad de plomo (~20%).
- PL muestra niveles de estaño de ~13.4%, sin plomo.

Debido a que, con ND-TOF se obtiene información de un volumen mucho mayor del objeto que con PIXE, y a que las medidas PIXE pueden estar influenciadas por la presencia de patina, los resultados aportados por ND-TOF son más representativos de la composición de la pieza.

La comparación de las composiciones químicas determinadas por ambas técnicas mostró que aunque para las medidas PIXE se pulió una pequeña zona de las piezas, los análisis fueron tomados en una región con patina ya que se observó un empobrecimiento en la cantidad de cobre y una sobreestimación de estaño y plomo.

# Bibliografia

- 
- <sup>1</sup> Selwyn, Lyndsie. (2004): *Metals and Corrosion: A Handbook for the Conservation Professional*. Canadian Conservation Institute. Ottawa, Canada. ISBN: 0-662-37984-5.
- <sup>2</sup> Scott, D. A. (2002): *Copper and Bronze in Art: Corrosion, Colorants, Conservation*. Ed Getty Conservation Institute. Getty Trust Publications. Los Angeles. ISBN: 0892366389.
- <sup>3</sup> Fernandez-Posse, M<sup>a</sup>.D. y Montero, I. (1998): «Una Visión de la metalurgia atlántica en el interior de la Península Ibérica». En S. O. Jorge (ed.): *Existe uma idade do Bronze Atlântico?*. *Trabalhos de Arqueologia* 10: 192 - 202.
- <sup>4</sup> Kockelmann, W.; Kirfel, A.; Siano, S.; Frost, C. D. (2004): «Illuminating the past: the neutron as a tool in archaeology». *Physics Education* 39 (2): 155 – 165.
- <sup>5</sup> Castro, G. D.; Manzano, J. F.; Carnicero, F. R.; Martínez, J. I. H.; Ramírez, M. L. (2001): «Metal production at the end of the Late Bronze Age in the Central Iberian Peninsula». *Journal of Iberian Archaeology* 3: 73 - 96.
- <sup>6</sup> Rovira, S.; Montero, I.; Ortega, J.; Ávila, J. J. (2005): «Bronce y trabajo del bronce en el poblado oriental de “El Palomar” (Oliva de Mérida, Badajoz)». *Anejos de AespA XXXV*: 1231 - 1240.
- <sup>7</sup> De Wannemacker, G.; Vanhaecke, F.; Moens, L.; Van Mele, A.; Thoen, H. (2000): «Lead isotopic and elemental analysis of copper alloy statuettes by double focusing sector field ICP mass spectrometry». *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 15 (4): 323 – 327.
- <sup>8</sup> Rehren, Th.; Pernicka, E. (2008): «Coins, artefacts and isotopes—archaeometallurgy and archaeometry». *Archaeometry* 50 (2): 232 – 248.
- <sup>9</sup> Rovira, S. (1995): *Estudio Arqueometalúrgico del Depósito de la Ría de Huelva*. En *Ritos de paso y puntos de paso: La ría de Huelva en el mundo del Bronce Final Europeo*. Editado por M.R.-G. Priego. Universidad Complutense, Madrid, pp. 33.
- <sup>10</sup> Vittiglio, G.; Janssens, K.; Vekemans, B.; Adams, F.; Oost, A. (1999): «A compact small-beam XRF instrument for in-situ analysis of objects of historical and/or artistic value». *Spectrochimica Acta Part B* 54: 1697 -1710.
- <sup>11</sup> Constantinides, I.; Adriaens, A.; Adams, F. (2002): «Surface characterization of artificial corrosion layers on copper alloy reference materials». *Applied Surface Science* 189: 90 – 101.
- <sup>12</sup> Bosi, C.; Garagnani, G. L.; Imbeni, V.; Martini, C.; Mazzeo, R.; Poli, G. (2002): «Unalloyed copper inclusions in ancient bronze artefacts». *Journal of Materials Science* 37: 4285 – 4298.
- <sup>13</sup> Cartechini, L.; Arletti, R.; Rinaldi, R.; Kockelmann, W.; Giovannini, S.; Cardarelli, A. (2008): «Neutron scattering material analysis of Bronze Age metal artefacts». *Journal of Physics: Condensed Matter* 20 (10): 104253 (8 pp).
- <sup>14</sup> Wang, Q.; Merkel, J. F. (2001): «Studies on the redeposition of copper in Jin bronzes from Tianma-Qucun, Shanxi, China». *Studies in Conservation* 46 (4): 242 – 250.
- <sup>15</sup> Forbes, R. J. (1971): «Studies in Ancient Technology». *Studies in Ancient Technology Series*, Vol. 8. Editado por E. J. Brill. Leiden, pp 270. ISBN: 9004026525.

- <sup>16</sup> Montero-Ruiz, I. y Perea, A. (2007): «Brasses in the early metallurgy of the Iberian Peninsula». En Susan La Niece, Duncan Hook y Paul Craddock (eds): *Metals and Mines. Studies in Archaeometallurgy*. Archetype Publications, London, pp. 136-139.
- <sup>17</sup> Climent-Font, A.; Demortier, G.; Palacio, C.; Montero, I.; Ruvalcaba-Sil, J. L.; Díaz, D. (1998): «Characterisation of archaeological bronzes using PIXE, PIGE, RBS and AES spectrometries». *Nuclear Instruments and Methods B* 134: 229 – 236.
- <sup>18</sup> Kim, N. B.; Kim, D. K.; Choi, H. W.; Kim, Y. S.; Woo, H. J.; Park K. S. (2005): «Analysis of an Ancient Bronze Statue by External Beam PIXE». *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 192 (1): 147 – 154.
- <sup>19</sup> Mommsen, H.; Beier, Th.; Garg, M. L.; Heimermann, D.; Hennrich, F.; Ihmsen, H.; Hüttel H. G. (1994). «PIXE analysis of Bronze and Iron Age weapons from Bactria». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 85: 890 – 895.
- <sup>20</sup> Olariu, A; Badica, T; Alexandrescu, E, Avram, A. (2008): «Archaeometric study of a Bronze Age sword discovered at Giurgiu, Romania». *Romanian reports in physics* 60 (3): 563-570
- <sup>21</sup> Respaldiza, M. A.; Gómez-Tubío, B. M.; Sánchez del Junco, A.; Barranco, F.; Sáiz-Jiménez, C. (1994): «Non-destructive analysis of archaeological bronzes by nuclear techniques». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 89: 109 – 113.
- <sup>22</sup> Swann, C. P.; Fleming, S. J.; Jaksic, M. (1992): «Recent applications of PIXE spectrometry in archaeology I. Characterization of bronzes with special consideration of the influence of corrosion processes on data reliability». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 64: 499 – 504.
- <sup>23</sup> Siano, S.; Bartoli, L.; Zoppi, M.; Kockelmann, W.; Daymond, M.; Dann, J. A.; Garagnani, M. G.; Miccio, M. (2003): «Microstructural bronze characterisation by time of flight neutron diffraction». *Proceedings Archaeometallurgy in Europe 2*: 319.
- <sup>24</sup> Montero, I.; Rovira, S.; Delibes, G.; Fernández Manzano, J.; Fernández Posse, M<sup>o</sup> D., Herrán, J.I.; Martín, C.; Maicas, R. (2003): «High leaded bronze in the Late Bronze Age metallurgy of the Iberian Peninsula». *Proceedings Archaeometallurgy in Europe 2*: 39-46.
- <sup>25</sup> Alvarez-González, Y.; Lopez-González, L. F. (2000): «La Secuencia Cultural del Asentamiento de Laias: Evolución Espacial y Funcional del Poblado». *Actas del 3º Congreso de Arqueología Peninsular*. Vila Real, Portugal. Vol 5: 523 - 532. ISBN 972-97613-7-X
- <sup>26</sup> MBH Analytical Limited. URL: <http://www.mbh.co.uk/frames/catframe.htm>
- <sup>27</sup> Grazzi, F.; Celli, M.; Siano, S.; Zoppi, M. (2007): «Preliminary results of the Italian neutron experimental station INES al ISIS: archaeometric applications». *Nuovo Cimento C* 30: 59 – 65.
- <sup>28</sup> Kockelmann, W.; Weiber, M.; Heinen, H.; Kirfel, A.; Schäfer, W. (1999): «Application Spectrum and Data Quality of the Time-to-Flight Neutron Diffractometer ROTAX at ISIS». *Materials Science Forum* 321 – 324: 332.
- <sup>29</sup> Imberti, S.; Kockelmann, W.; Celli, M.; Grazzi, F.; Zoppi, M.; Botti, A.; Sodo, A.; Leo Imperiale, M.; De Vries-Melein, M.; Visser, D.; Postma, H. (2008): «Neutron diffractometer INES for quantitative phase analysis of archaeological objects». *Measurement Science and Technology* 19 (034003): 1 – 8
- <sup>30</sup> Larson, A. C.; Von Dreele, R. B. (1986): GSAS: General Structure Analysis System Report, LAUR 86 – 748 Los Alamos National Laboratories, USA. URL: <http://www.ccp14.ac.uk>
- <sup>31</sup> Toby, B. H. (2001): «EXPGUI, a graphical user interface for GSAS». *Journal of Applied Crystallography* 34: 210 – 213.

---

<sup>32</sup> Bosi, C.; Garagnani, G. L.; Imbeni, V.; Martini, C.; Mazzeo, R.; Poli, G. (2002): «Unalloyed copper inclusions in ancient bronze artefacts». *Journal of Materials Science* 37: 4285 – 4298.

<sup>33</sup> Cartechini, L.; Arletti, R.; Rinaldi, R.; Kockelmann, W.; Giovannini, S.; Cardarelli, A. (2008): «Neutron scattering material analysis of Bronze Age metal artefacts». *Journal of Physics: Condensed Matter* 20 (10): 104253 (8 pp).



# CAPÍTULO V

## *Irradiación de pigmentos*

---

*Existen ciertas limitaciones al carácter no destructivo de las técnicas IBA. La evidencia de esta afirmación la muestran ciertos materiales, como cerámicas, algunos pigmentos y determinados minerales (p. e. turquesa), los cuales, al ser irradiados con haces de partículas presentan una coloración o marca en el lugar de impacto del haz.*

*Los pigmentos blancos en particular, son adecuados para la evaluación de la formación de la marca ya que el oscurecimiento en la zona irradiada es evidente, con lo cual, se facilita su posterior caracterización con diferentes técnicas de análisis que puedan ser focalizadas exclusivamente en la marca.*

*El presente capítulo es el resultado de la estancia de investigación realizada en el C2RMF, y versa sobre el estudio de la formación de las marcas producidas en algunos pigmentos blancos como consecuencia de la irradiación de un haz de protones. Además, con el objetivo de evaluar la reversibilidad del proceso de creación de la marca, se estudió la influencia de la exposición a la luz UV de los pigmentos irradiados.*



## **Contenido**

1. Introducción.....	219
1.1 Contexto teórico.....	221
2. Pigmentos irradiados .....	223
2.1 Muestras .....	223
3. Condiciones de trabajo .....	224
3.1 Tratamientos sobre las muestras.....	224
3.2 Técnicas de caracterización utilizadas .....	225
4. Resultados y conclusiones parciales.....	228
4.1 Cerusita, $\text{PbCO}_3$ .....	228
4.2 Hidrocerusita, $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ .....	237
4.3 Sulfato de plomo, $\text{PbSO}_4 \cdot 3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	240
4.4 Blanco de cinc, $\text{ZnO}$ .....	245
4.5 Blanco de titanio, $\text{TiO}_2$ .....	250
5. Conclusiones generales.....	252
Bibliografía .....	254

---

# 1. Introducción

Los efectos provocados por la irradiación en materiales han despertado siempre un interés especial. Existe abundante información sobre el daño que causa la irradiación con iones sobre materiales dieléctricos, tales como los utilizados en pigmentos para pintura, recubrimientos cerámicos, etc<sup>1</sup>. Por su parte, el caso particular del daño provocado por la irradiación, durante experimentos PIXE, en obras de arte y material arqueológico, también se ha tratado en varias publicaciones relevantes. En estos casos, cuando se habla de daño, éste se identifica como la marca producida sobre la muestra al impactar el haz de protones. Absil et al.<sup>2</sup> aplicaron un haz de protones de 2.5 MeV con una intensidad inferior a 1 nA en blanco de plomo ( $3\text{PbCO}_3 \cdot 2\text{Pb(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) y carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ); los autores concluyeron que no se presentan cambios en la estructura de los pigmentos, que la formación de la marca es un proceso totalmente reversible, independiente de las reacciones químicas con los componentes del aire, y que ésta se produce por la producción de centros de color. Enguita et al.<sup>3</sup> concluyeron que la creación de la marca en varios pigmentos (calcita, dolomita, cerusita, malachita y azurita) irradiados con protones de 3 MeV y corrientes de 130 nA se debe a centros de color provocados por las impurezas de los materiales (Mn, Pb y Cu). Chiari et al.<sup>4</sup> relacionan el daño inducido en cerámicas vidriadas por protones de 2.8 MeV y con corrientes desde 1 pA a 2 nA, con desplazamientos atómicos.

En el presente trabajo se ha llevado a cabo un estudio fenomenológico comparativo sobre el efecto de la irradiación iónica en condiciones PIXE, sobre varios materiales relevantes usados como pigmentos. Se han obtenido algunas conclusiones cualitativas que pueden orientar a los analistas, durante los experimentos IBA, para controlar el daño y alterar las muestras lo menos posible. Un análisis más cuantitativo y riguroso resulta difícil

dado que, el comportamiento de cada material depende de sus propiedades estructurales y electrónicas. Ello exigiría un estudio más exhaustivo para cada uno de ellos.

El estudio se ha efectuado sobre pigmentos puros con el objetivo de evitar los efectos de irradiación que se producen en los ligantes utilizados normalmente en las pinturas. La evaluación del daño se ha realizado mediante diversas técnicas analíticas. Para examinar las posibles modificaciones estructurales inducidas por la irradiación, se ha utilizado la microscopía Raman y la difracción de rayos X. Los espectros Raman presentan picos a frecuencias bien definidas que están asociados a las vibraciones atómicas en la red cristalina. Los cambios en la posición, altura y anchura de los picos proporcionan información sobre las modificaciones en la estructura e interacciones atómicas, y en muchos casos, sobre la estructura atómica a corto alcance. Por otro lado, los espectros de difracción de rayos X permiten determinar la estructura geométrica del cristal, es decir, informan sobre el orden atómico a largo alcance. En todos los casos, se ha obtenido información de la región más o menos próxima a la superficie de la muestra. Como complemento se han realizado también algunos experimentos de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, del inglés X ray Photoelectron Spectroscopy). En este caso, la información obtenida se refiere a las capas atómicas más superficiales y, por tanto, revela posibles interacciones del cristal con su entorno bajo el efecto de la irradiación. En esta zona, además, el daño sólo puede provenir de los efectos electrónicos (ver sección siguiente).

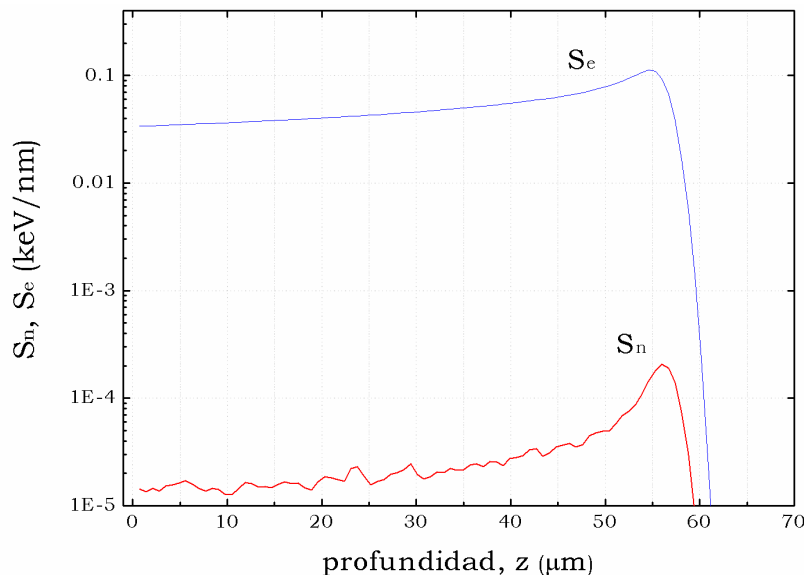
En todos los casos la zona irradiada se ha identificado a través de la marca que se produce por la irradiación. Esta marca se debe a la absorción de la luz visible por los centros de color que se han generado en el material. Sin embargo, no se ha realizado ningún estudio cuantitativo de esta marca mediante técnicas ópticas.

## 1.1 Contexto teórico

Los iones que atraviesan un material, pueden perder su energía mediante dos tipos de procesos:

- Colisiones elásticas del ion incidente con los átomos (núcleos) de la muestra y,
- excitaciones del sistema electrónico.

Las respectivas fuerzas de frenado se designan como  $S_n$  y  $S_e$  y representan la energía pérdida por el ion al profundizar en el material (usualmente en keV/nm). El primer proceso es dominante a bajas energías (<0.01 MeV/uma) y los iones se desvían significativamente de su camino. Por su parte, el proceso de pérdida de energía electrónico es dominante a altas energías ( $\geq 1$  MeV/amu), en este caso, los iones atraviesan el material en trayectoria casi rectilínea y la pérdida de energía se debe a colisiones inelásticas del ion con los electrones de los átomos del material. A altas energías, los valores de pérdida de energía electrónica son alrededor de tres órdenes de magnitud mayores que los valores de pérdida de energía nuclear. En la Figura 1 se ilustra la fuerza de frenado electrónica y nuclear en un pigmento de  $PbCO_3$  de un haz de protones a 3 MeV.



**Figura 1.** Simulación obtenida mediante el método Montecarlo en el programa TRIM<sup>5</sup> del poder de frenado electrónico,  $S_e$ , y nuclear,  $S_n$ , de un haz de protones a 3 MeV, frente a la profundidad atravesada de  $PbCO_3$ , promediado para 100000 iones.

El efecto principal de las colisiones elásticas nucleares es la producción de desplazamientos atómicos y, por tanto, la creación de defectos intrínsecos estructurales como vacantes e intersticiales (pares de Frenkel). La concentración de estos defectos puede calcularse con razonable aproximación mediante programas de simulación MonteCarlo adecuados (por ejemplo SRIM). Con estos programas se puede calcular, por ejemplo, que los defectos que genera un ión H que alcanza el cristal con una energía de 2 MeV, resultan del orden de 500 pares Frenkel, de modo que, con los flujos de  $\sim 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  usados en PIXE, resulta un ritmo de creación de defectos intrínsecos de  $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . En principio, este ritmo parece suponer una contribución relativamente insignificante para explicar la marca de absorción óptica en la muestra.

El efecto dominante de la interacción electrónica es la creación de electrones y huecos libres en las bandas de conducción y valencia, respectivamente. Los electrones y huecos pueden posteriormente ser atrapados por impurezas o defectos de la red originando nuevas bandas de absorción en el espectro visible del material (centros de color). Dependiendo del portador de carga atrapado, se puede hablar de centros de electrones o centros de hueco. Un ejemplo muy conocido es el color ahumado del cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), el cual está relacionado con un centro de hueco localizado en los oxígenos vecinos ( $\text{O}^-$ ) de una impureza de  $\text{Al}^{+3}$ . Un centro de electrón conocido es el de la fluorita<sup>6</sup> ( $\text{CaF}_2$ ), donde un electrón está atrapado en las vacancias del F.

Posiblemente, los efectos electrónicos son dominantes en la mayoría de experimentos PIXE aunque hasta el momento no parecen entenderse en profundidad. Además, a diferencia con los efectos nucleares (de colisiones elásticas), dependen dramáticamente del tipo de material. Para explicar los efectos electrónicos, se han propuesto diversos mecanismos como el del pico térmico<sup>7,8</sup> (conocido en inglés como “thermal spike”), la explosión de Coulomb<sup>9</sup> o el decaimiento no-radiativo de excitones. Este últimos ha sido extensamente estudiado en el CMAM<sup>10,11</sup>.



## 2. Pigmentos irradiados

En el presente trabajo, se han estudiado tres blancos de plomo (cerusita, hidrocerusita y sulfato de plomo), blanco de zinc y blanco de titanio. Los pigmentos se presionaron para formar pastillas.

El uso de los pigmentos blancos ha ido evolucionando a lo largo de los siglos. El blanco de plomo es uno de los pigmentos más antiguo y más utilizado por los pintores<sup>12</sup>. Teofrasto, Plinio y Vitruvio describen su preparación a partir de plomo metálico y vinagre<sup>13,14</sup>. En el siglo IXX, por razones tóxicas, fue parcialmente remplazado por el óxido de cinc y durante el siglo XX se sustituyó casi completamente por el óxido de titanio.

Aunque de manera general el blanco de plomo se identifica con la hidrocerusita ( $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ ), en muchas ocasiones cuando se cita este pigmento, se hace referencia a la cerusita ( $\text{PbCO}_3$ ) o el sulfato de plomo ( $\text{PbSO}_4 \cdot 3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

### 2.1 Muestras

En la Tabla 1 se listan los pigmentos estudiados junto con sus nombres químicos, fórmulas y origen, y en la Tabla 2 algunas de sus propiedades físicas.

<b>pigmento</b>	<b>nombre</b>	<b>fórmula</b>	<b>origen<sup>15</sup></b>
cerusita	carbonato de plomo (II)	$\text{PbCO}_3$	mineral
hidrocerusita	carbonato básico de plomo (II)	$\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$	mineral y sintético (500 – 1500 a. C)
sulfato de plomo	sulfato de plomo (II)	$\text{PbSO}_4 \cdot 3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$	mineral $\text{PbSO}_4$
blanco de zinc	óxido de cinc	$\text{ZnO}$	sintético (1834)
blanco de titanio	óxido de titanio (IV)	$\text{TiO}_2$	sintético (1947)

**Tabla 1.** Listado de pigmentos estudiados, nomenclatura, fórmula química y origen. Para los pigmentos sintéticos se da la fecha inicial de síntesis.

<b>pigmento</b>	<b><i>d</i> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b><i>P.F</i> (°C)</b>	<b><i>z</i> (μm)</b>	<b><i>estructura cristalina</i></b>
cerusita	6.6	d-315	55	ortorrómbica
hidrocerusita	6.14	d-400	61	
sulfato de plomo	~6.92	977	58	triclinico
blanco de zinc	5.60	1974	49	hexagonal
blanco de titanio	4.23	1843	53	tetragonal

**Tabla 2.** Algunas propiedades físicas de los pigmentos estudiados. *d*: densidad, *P.F.*: punto de fusión, *z*: profundidad de penetración máxima del haz de protones a 3 MeV.

### 3. Condiciones de trabajo

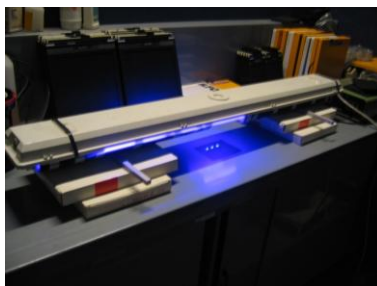
#### 3.1 Tratamientos sobre las muestras

##### 3.1.1 Irradiación

Los pigmentos se irradiaron en la línea del micro-haz externo de AGLAE con un haz de protones a 3 MeV. Los protones llegaron a la muestra, situada a 3 mm de la ventana de salida, con una energía aproximada de 2990 keV. Se realizaron análisis locales (30 μm), barridos de 200 x 200 μm<sup>2</sup> y de 1.2 x 1.2 mm<sup>2</sup>, con dosis totales de irradiación (carga efectiva total depositada) de 5 x 10<sup>15</sup> protones/cm<sup>2</sup>, 2 x 10<sup>17</sup> protones/cm<sup>2</sup> y 1 x 10<sup>15</sup> protones/cm<sup>2</sup>, respectivamente.

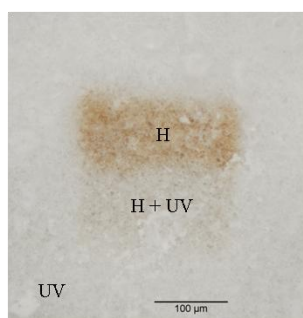
##### 3.1.2 Tratamiento de recuperación con luz UV

Los pigmentos irradiados con un barrido de 200 x 200 μm<sup>2</sup> (cerusita, hidrocerusita, sulfato de plomo, rutilo y blanco de zinc), se iluminaron con una lámpara OSRAM L36W/3 de luz UV (350 – 400 nm) durante 25 días. Las muestras se situaron a 10 cm de la lámpara (Figura 2) de tal forma que la densidad de potencia fue de 10 mW/cm<sup>2</sup> (calculada de acuerdo a las especificaciones del manual de operación). Para efectos de comparación, la mitad de cada marca se cubrió con un papel adhesivo, con el objetivo de proteger una zona de la luz UV.



**Figura 2.** Fotografía de los pigmentos cerusita, hidrocerusita y sulfato de plomo sometidos a la irradiación con luz UV.

La nomenclatura que se utilizará en la discusión de resultados para explicar el tratamiento de recuperación con luz UV se ilustra en la Figura 3: H es la zona irradiada con protones, H + UV es la zona irradiada con protones y luz UV, y finalmente, UV hace referencia a la zona irradiada sólo con luz UV.



**Figura 3.** Fotografía de la cerusita después de ser sometida a la irradiación con luz UV donde se muestra la nomenclatura (ver texto) a utilizar en la discusión de resultados.

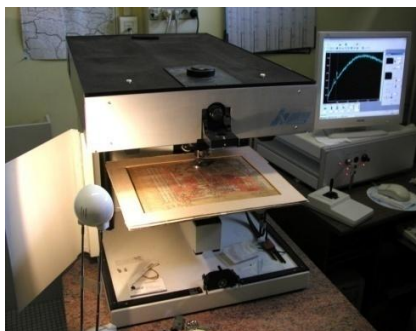
## 3.2 Técnicas de caracterización utilizadas

### 3.2.1 Microscopía Raman

La microscopía Raman se aplicó a todos los pigmentos estudiados con el objetivo de observar los efectos de la irradiación con el haz de partículas.

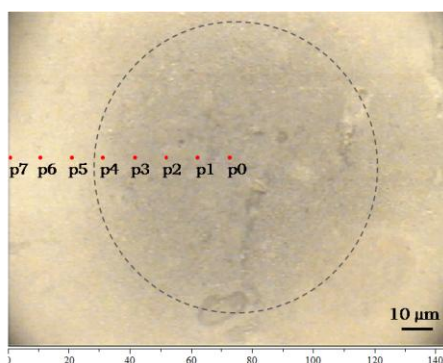
Los espectros Raman se obtuvieron con un espectrómetro Jobin-Yvon Horba<sup>16</sup> (Figura 4), utilizando un láser Nd:YAG (neodymium-doped yttrium aluminium garnet) a 532 nm. La calibración de la longitud de onda se realizó con el pico de un cristal de Si a 520.5 cm<sup>-1</sup>. La resolución del

espectrómetro fue de  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ . Las muestras se posicionaron sobre un microscopio Olympus y se trabajó con el objetivo de 100x, con lo cual el área analizada fue de aproximadamente  $3 \mu\text{m}$ . Con el objetivo de evitar cualquier tipo de modificación en el material por efectos del láser, se trabajó con una potencia muy baja ( $82 \mu\text{W}$ ).



**Figura 4.** Fotografía del equipo utilizado para llevar a cabo la técnica de microscopía Raman.

La adquisición de los espectros y el ajuste de la línea base de cada uno de ellos se realizó con el programa LabSpec<sup>17</sup>. Por su parte, la presentación de los espectros, la identificación y el análisis de los componentes de los picos se hizo con el programa informático comercial de gráficos ORIGIN 6.0<sup>18</sup>.



**Figura 5.** Fotografía de los puntos analizados por Raman para la hidrocercusita. Cada punto color rojo muestra el lugar aproximado donde se tomó el espectro Raman. Para mejorar la visualización del haz se ha superpuesto una línea discontinua gris.

Las muestras irradiadas localmente se caracterizaron con microscopía Raman. Los espectros Raman se tomaron puntualmente (Figura 5), en un recorrido rectilíneo con pasos de aproximadamente  $10 \mu\text{m}$ , desde el centro de la marca hasta la zona no irradiada del pigmento (zona blanca).

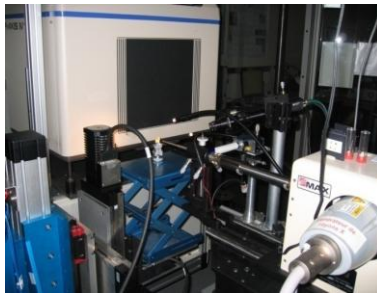
### **3.2.2 Difracción de rayos X (DRX)**

La DRX se aplicó a los pigmentos de partida con el objetivo de confirmar la identidad de los materiales. Los difractogramas se muestran en las Figuras 1, 3, 5 y 7 del Anexo IV.

Los difractogramas se obtuvieron usando un difractómetro Siemens D-5000, con tubo de Cu ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). La identificación de las fases se realizó haciendo uso del banco de datos EVA.

### **3.2.3 Difracción de rayos X en ángulo rasante**

Para aplicar la técnica de DRX en ángulo rasante se empleó un haz de rayos X focalizado en la zona irradiada, con lo cual se estudiaron los posibles cambios en la estructura cristalina, próxima a la superficie, provocados por la irradiación con el haz de protones.



**Figura 6.** Fotografía del equipo utilizado para llevar a cabo la técnica DRX en ángulo rasante.

Los difractogramas se obtuvieron en el equipo de microdifracción del C2RMF (Figura 6), el cual posee un tubo de Rigaku ( $\lambda = 1.54186 \text{ \AA}$ ) y tres colimadores de  $200 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $100 \text{ }\mu\text{m}$  y  $30 \text{ }\mu\text{m}$ . La identificación de las fases se realizó haciendo uso del banco de datos EVA.

Las muestras irradiadas con barridos de  $1.2 \times 1.2 \text{ mm}^2$  (blancos de plomo y blanco de cinc) se caracterizaron con la DRX en ángulo rasante.

### **3.2.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)**

La aplicación de esta técnica se realizó con el objetivo de establecer si existe una modificación química superficial de la zona irradiada con protones.

La caracterización de los pigmentos con la técnica XPS fue realizada por F. Miserque en el *Laboratoire Réactivité des Surfaces et Interfaces*\*. Los espectros XPS se adquirieron con un espectrómetro VG ESCALAB 220i XL, utilizando como fuente monocromática, los rayos X del Al con energía incidente de 1486.6 eV. La potencia aplicada fue de 220 W (22mA x 10 kV) y la superficie analizada de 1 x 1 mm<sup>2</sup>. Los valores de los picos de energías de enlace se expresan con un margen de error de  $\pm 0.3$  eV.

Los blancos de plomo (cerusita, hidrocerusita y sulfato de plomo) irradiados con barridos de 1.2 x 1.2 mm<sup>2</sup> se estudiaron con esta técnica, sin embargo, sólo se pudieron obtener resultados de la cerusita, ya que las otras dos muestras mostraron un efecto de carga eléctrica, impidiendo la interpretación de los espectros.

## 4. Resultados y conclusiones parciales

Los resultados de cada una de las técnicas utilizadas para el estudio de los efectos de la irradiación con un haz de protones, se discutirán en diferentes apartados para cada pigmento.

### 4.1 Cerusita, PbCO<sub>3</sub>

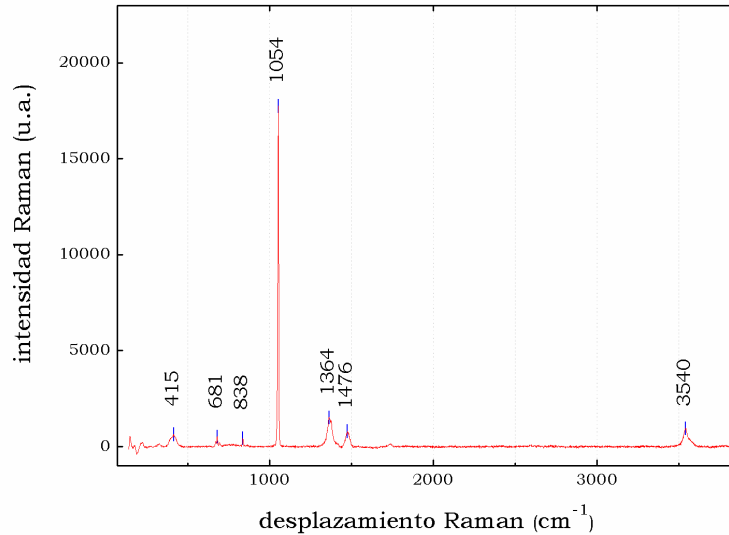
El análisis del material de partida por DRX (Figura 1 del Anexo IV) mostró que el pigmento se compone de una mezcla de cerusita con hidrocerusita.

En la Figura 7 se muestra el espectro Raman de la pastilla de cerusita inicial. Las bandas a 681 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_4$ , banda del grupo CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>), 838 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_2$  banda del grupo CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>), 1054 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_1$  estiramiento simétrico C – O de grupos CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>), 1364 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_3$  estiramiento asimétrico C – O de grupos CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>), y 1476 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_3$  estiramiento asimétrico C – O de grupos CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>),

---

\* Direction de l'énergie nucléaire, Direction Déléguée aux Activités Nucléaires de Saclay, Département de Physico-Chimie.

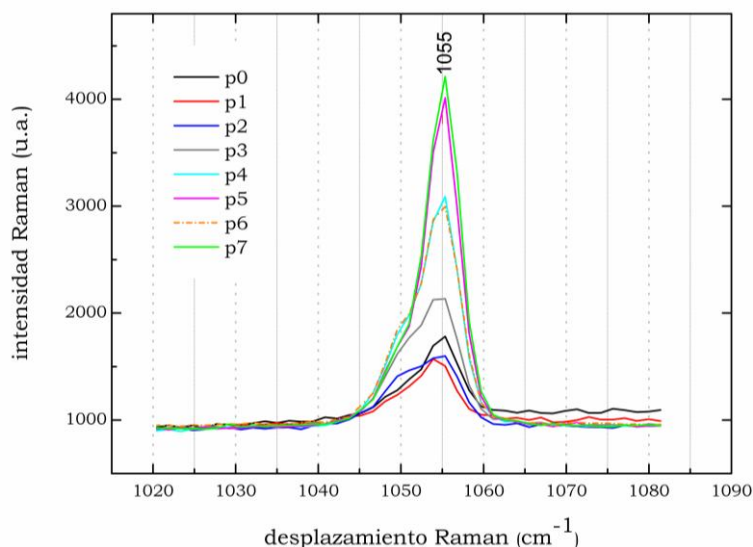
corresponden a las encontradas en diferentes estudios<sup>19,20,21</sup> y bases de datos<sup>22</sup> de pigmentos para el carbonato de plomo conocido como la cerusita ( $\text{PbCO}_3$ ). La aparición de las bandas a  $415\text{ cm}^{-1}$  y  $3540\text{ cm}^{-1}$  confirma los resultados por DRX sobre la presencia de hidrocerusita en la muestra.



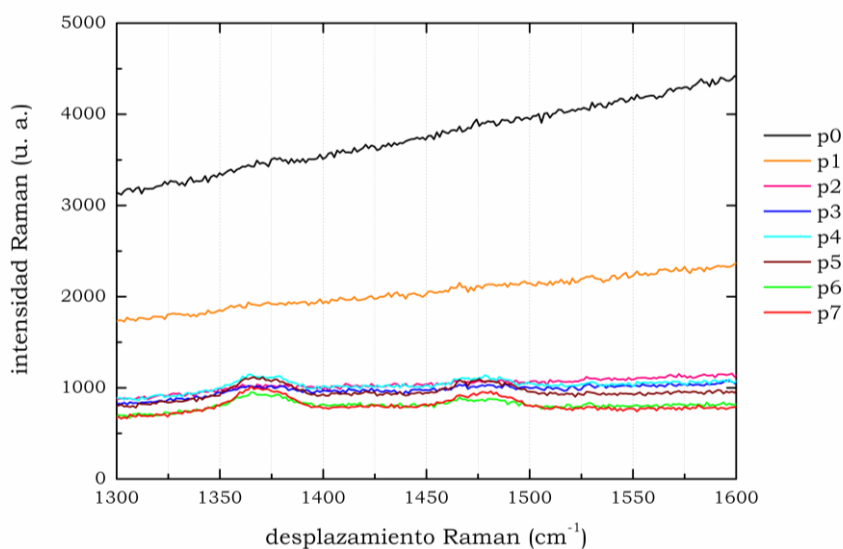
**Figura 7.** Espectro Raman de la cerusita de partida. El espectro se ha desplazado verticalmente para poder apreciarlo con mayor claridad. u. a.: unidades arbitrarias.

Tras la irradiación de la cerusita con el haz de protones a 3 MeV se produce una marca color marrón. En los espectros Raman tomados desde el centro de la marca hasta la zona sin irradiar, se observan ciertos cambios:

- En general, se observa un ligero aumento en la fluorescencia del pigmento en la dirección de la marca, presentando un incremento brusco de ésta en el centro de la marca, puntos p1 y p0 (Figura 2 del Anexo IV).
- Disminución en la altura del pico Raman de la cerusita a  $1055\text{ cm}^{-1}$  (Figura 8) cuando se pasa desde la zona no irradiada (p7) al centro de la marca (p0).
- Disminución progresiva en la altura de los picos Raman (Figura 9), asignados al estiramiento asimétrico C – O de grupos  $\text{CO}_3^{2-}$  a  $1364\text{ cm}^{-1}$  y  $1476\text{ cm}^{-1}$ , cuando se pasa desde la zona no irradiada (p7) al centro de la marca (p0), hasta su completa desaparición en las medidas p1 y p0. En general, se observa una reducción en la intensidad de todas las bandas Raman.



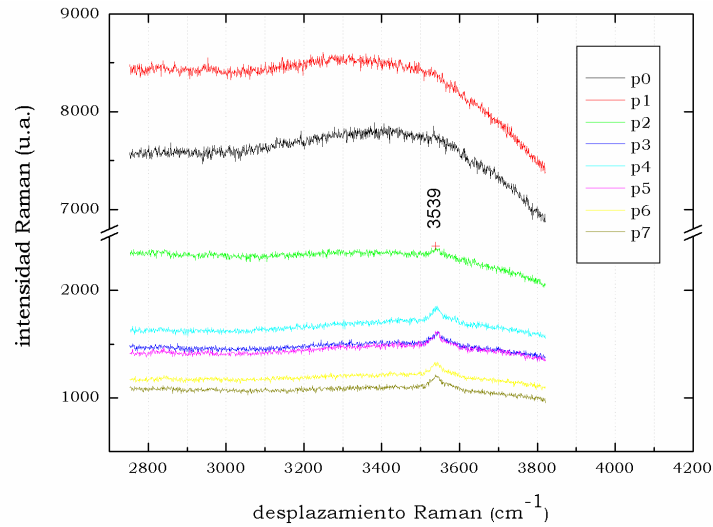
**Figura 8.** Espectros Raman de la región del pico a  $1055\text{ cm}^{-1}$  de la cerusita, tomados desde el centro de la marca (p0) hasta la zona no irradiada (p7). Los espectros se han desplazado verticalmente para poder apreciarlos con mayor claridad. u. a.: unidades arbitrarias.



**Figura 9.** Espectros Raman de la cerusita en la región  $1300 - 1600\text{ cm}^{-1}$ , tomados desde el centro de la marca (p0) hasta la zona no irradiada (p7). u. a.: unidades arbitrarias.

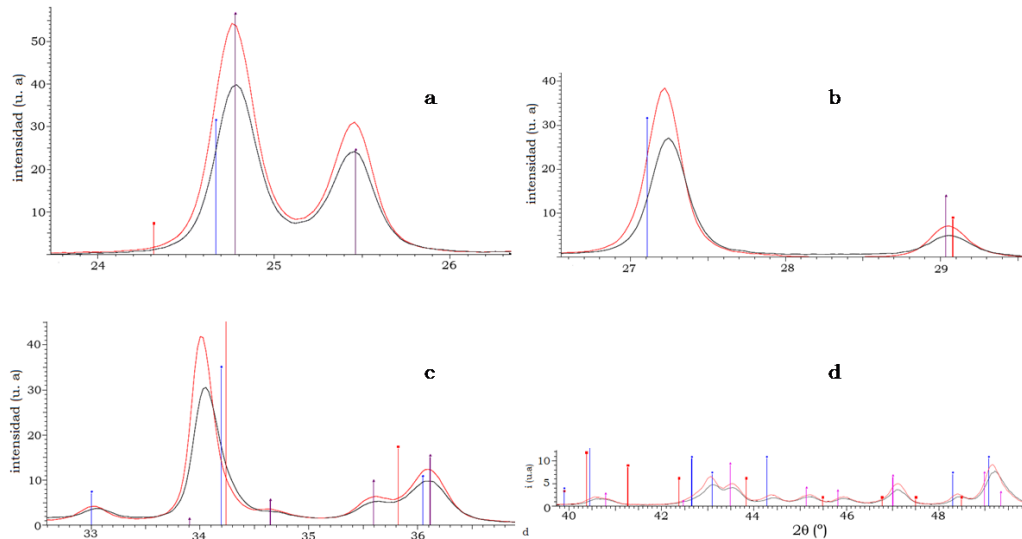
- En la región próxima a  $3500\text{ cm}^{-1}$ , también se observa una disminución del pico Raman, aunque puede que éste quede escondido por la fluorescencia (Figura 10).
- En todos los espectros, la posición de los picos se conserva constante, lo cual podría confirmar que la estructura de la cerusita no cambia.





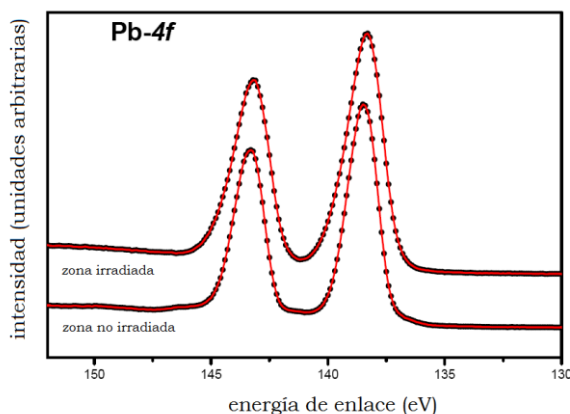
**Figura 10.** Espectros Raman de la cerusita en la región a  $3500\text{ cm}^{-1}$ , tomados desde el centro de la marca (p0) hasta la zona no irradiada (p7). u. a.: unidades arbitrarias.

Por su parte, los difractogramas de la cerusita tomados en la zona irradiada y no irradiada se muestran en la Figura 11. Aunque no se observan diferencias drásticas en los espectros, se evidencia un ligero desplazamiento en  $2\theta$ , por lo tanto, es posible concluir que la formación de la marca no conlleva a un cambio en la estructura cristalina del pigmento, pero es posible que se presente una ligera variación en los parámetros de red.



**Figura 11.** Difractogramas de la cerusita divididos en cuatro rangos (a, b, c y d). La línea roja representa la zona irradiada, mientras que la línea negra es la parte no irradiada. u. a.: unidades arbitrarias. Las barras rojas, azules y magentas corresponden a las fases de cerusita, hidrocerusita y plumbonacrita, respectivamente.

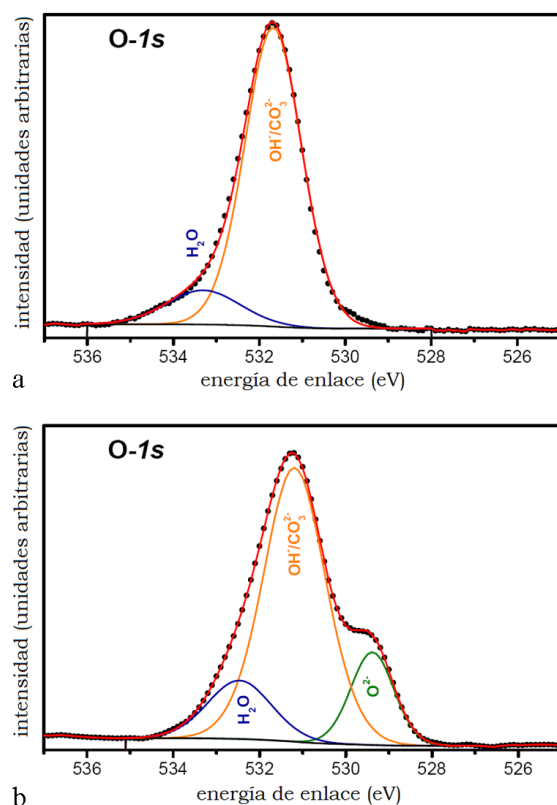
Con la técnica XPS, se obtuvieron espectros como el que se muestra en la Figura 12. En la figura se pueden ver los niveles  $4f$  del plomo en la zona irradiada y en la zona no irradiada a 138.5 eV y 143.4 eV. Estos valores son cercanos a los observados por Cooper et al.<sup>23</sup> para el compuesto  $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$  y por Bruder et al.<sup>24</sup> en pigmentos blancos a base de plomo.



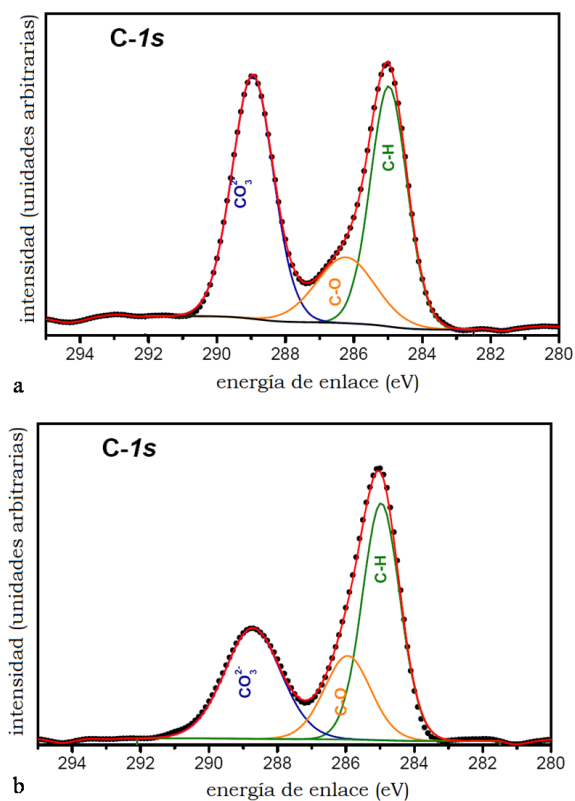
**Figura 12.** Espectros de los niveles  $4f$  del plomo para la cerusita en las zonas irradiada y no irradiada.

El leve desplazamiento del espectro de la cerusita irradiada, hacia mayores energías de enlace, con respecto al de la muestra de cerusita no irradiada, en la Figura 12, puede deberse a los efectos de carga y, por lo tanto, no se evidencia una modificación química en la superficie por efecto de la irradiación del pigmento. El pico correspondiente a  $\text{Pb}^0$  a 137 eV no se observa en ninguno de los espectros.

Los espectros del nivel  $1s$  del oxígeno en las zonas no irradiada e irradiada de la cerusita se muestran en la Figura 13. Para la zona no irradiada, se observa la contribución de grupos  $\text{OH}^-$  y/o  $\text{CO}_3^{-2}$  a 531.7 eV y de agua presente en la superficie a 533.3 eV. Por su parte, en la zona irradiada además de las dos contribuciones anteriores, se evidencia claramente la aparición de una tercera contribución a 529.4 eV correspondiente a la presencia de oxígeno en forma de  $\text{O}^{2-}$ . Este hecho se puede explicar por la posible formación de óxido de plomo (probablemente  $\text{PbO}$ ). Bruder et al.<sup>24</sup> hicieron observaciones similares al estudiar el pigmento blanco de plomo después de ser sometido a una irradiación con láser. Los autores explican la formación de óxido de plomo por la recombinación entre el plomo atómico formado después del impacto del láser y el oxígeno atmosférico.



**Figura 13.** Espectros del nivel  $1s$  del oxígeno para la cerusita en la zona no irradiada (a) y la zona irradiada (b).



**Figura 14.** Espectros del nivel  $1s$  del carbono para la cerusita en la zona no irradiada (a) y la zona irradiada (b).

En la Figura 14 se muestran los espectros del nivel  $1s$  del carbono para la cerusita en las zonas no irradiada e irradiada. Para ambos casos se observan tres contribuciones a los espectros, la primera a 285 eV corresponde a carbono alifático proveniente de la contaminación ligada al contacto con la atmósfera. La segunda contribución a 286 eV se atribuye al enlace C-O resultante también de la contaminación atmosférica. Finalmente, a 289 eV se encuentra la tercera contribución, originada por la presencia de carbonatos ( $\text{PbCO}_3$ ). Asumiendo que la contaminación es idéntica para las dos zonas estudiadas de la cerusita, se observa claramente una fuerte disminución de la proporción ligada a los carbonatos en la zona irradiada.

En general, con la técnica XPS, para la zona irradiada se observa la presencia de  $\text{O}^{2-}$  (Figura 13) y una disminución de carbonato (Figura 14). Pouli et al.<sup>25</sup> mostraron una evolución similar para el blanco de plomo irradiado con láser, atribuyendo este fenómeno a la reducción del plomo desde el estado de valencia II a plomo elemental  $\text{Pb}^0$  y no a la formación de  $\text{PbO}$ . En este trabajo y según los resultados mostrados, la hipótesis de Pouli no es aplicable, ya que no se observa una contribución de  $\text{Pb}^0$  a 137 eV (Figura 12).

Con estos resultados, se podría pensar en una transformación de  $\text{PbCO}_3$  en  $\text{PbO}$  con la consecuente pérdida de  $\text{CO}_2$ , lo cual explicaría la disminución del grupo carbonato, según la reacción:

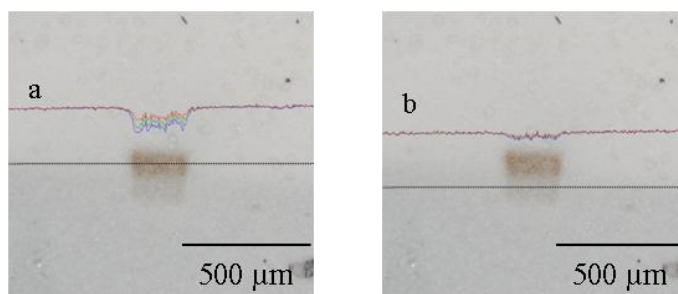


Sin embargo, teniendo en cuenta que con la técnica XPS se obtiene información de las primeras capas atómicas, no es posible confirmar la atribución de este comportamiento a la influencia de productos de contaminación atmosférica o al cambio en la composición de la superficie del compuesto.

#### **4.1.1 Tratamiento de recuperación con luz UV**

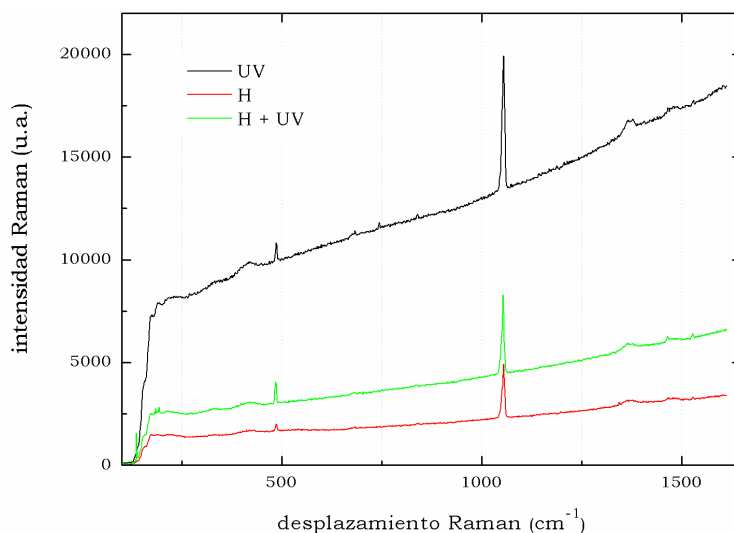
Tras la creación de la marca por la irradiación con protones, la cerusita se iluminó con luz UV. Como resultado, se observó una disminución en la intensidad del color de la marca: en la Figura 15 se muestran los

componentes RGB (Red Green Blue) de la zona H (a) y la H + UV (b), según la nomenclatura de la Figura 3.



**Figura 15.** Fotografía de la cerusita después de ser iluminada con luz UV. Componentes RGB (Red Green Blue) de: a) zona cubierta para evitar la iluminación y b) zona “recuperada” por la iluminación con luz UV. La línea negra punteada representa el lugar donde se tomaron los componentes RGB.

En la figura se observa claramente que en la zona H+UV se produjo una recuperación del pigmento por la pérdida de la coloración marrón. Aunque el tiempo de exposición a la luz UV fue muy prolongado debido a la alta dosis de irradiación depositada sobre el pigmento, se esperaría que si se aumenta dicho tiempo el pigmento recuperaría su color blanco.



**Figura 16.** Espectros Raman de la cerusita en la región entre 100 y 1600  $\text{cm}^{-1}$ , tomados en la zona H, H + UV y UV. u. a.: unidades arbitrarias.

Los espectros Raman de las zonas H, H + UV y UV se muestran en la Figura 16. En la zona iluminada sólo con UV se observa una fuerte fluorescencia debido al incremento de la concentración de centros de recombinación. Por su parte, el espectro Raman de la zona H + UV muestra un aumento en la definición de los picos comparado con el de H.

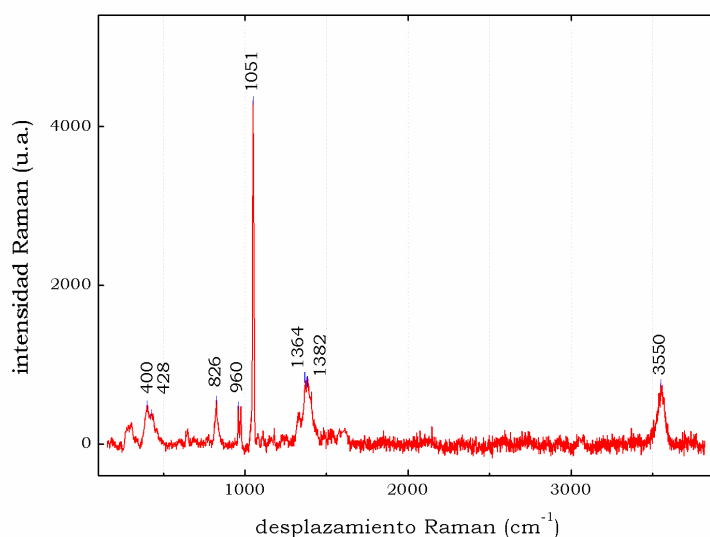
#### 4.1.2 Conclusiones

- El haz de protones produce una marca marrón sobre la cerusita.
- La marca no parece ser producto de una descomposición del material ya que los análisis por DRX no muestran pérdida de cristalinidad. Sin embargo, se debe tener en cuenta que los rayos X tienen mayor penetración en la materia que los haces de iones, y aunque con XRD en ángulo rasante, se analiza una zona más próxima a la superficie, puede ser que dicha zona contenga parte del pigmento no irradiado.
- Tampoco se observa la formación de otros productos o por lo menos, de compuestos con señal Raman. Lo que sí se evidencia, es una disminución en la señal del  $\text{CO}_3^{2-}$ . Esta disminución en la señal puede deberse a la absorción de la luz por el pigmento irradiado, con la consecuente disminución en la señal Raman.
- Es difícil encontrar una correlación entre los resultados Raman, DRX y XPS ya que con las dos primeras técnicas se miden unos cuantos micrómetros en profundidad mientras que con XPS se analizan las primeras capas atómicas. Sin embargo, con la primera de las técnicas se observó que la posición de los picos se mantiene, sólo varía la altura, con lo cual se confirman los resultados por DRX de que la estructura no cambia.
- En la superficie del pigmento, con XPS se observó la formación de  $\text{O}^{2-}$  y la disminución de  $\text{CO}_3^{2-}$ . Se ha propuesto la posible formación de  $\text{PbO}$ .
- El tratamiento con luz UV favorece la recuperación del color blanco del pigmento.
- El espectro Raman de la zona H + UV muestra, o bien una recuperación del pigmento, o bien confirma la hipótesis anterior de que la disminución en la altura de los picos Raman se debe al cambio en el índice de refracción del pigmento por su coloración marrón.

## 4.2 Hidrocerusita, $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$

El análisis por DRX (Figura 3 del Anexo IV) del material de partida, mostró una mezcla de hidrocerusita con plumbonacrita ( $6\text{Pb(CO}_3\text{)} \cdot \text{PbO} \cdot 3\text{Pb(OH)}_2$ ).

El espectro Raman de la hidrocerusita de partida (Figura 17), concuerda con los encontrados en la literatura<sup>22,26</sup> para este compuesto. Las bandas a  $1051 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$  estiramiento simétrico C – O de grupos  $\text{CO}_3^{2-}$ ),  $1364 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$  estiramiento asimétrico C – O de grupos  $\text{CO}_3^{2-}$ ) y  $3550 \text{ cm}^{-1}$ , corresponden a las encontradas en diferentes estudios<sup>20,27</sup> para el blanco de plomo conocido como la hidrocerusita ( $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ ). La aparición de las bandas a  $400 \text{ cm}^{-1}$ ,  $428 \text{ cm}^{-1}$  y  $1382 \text{ cm}^{-1}$  confirma los resultados por DRX sobre la presencia de plumbonacrita en la muestra.

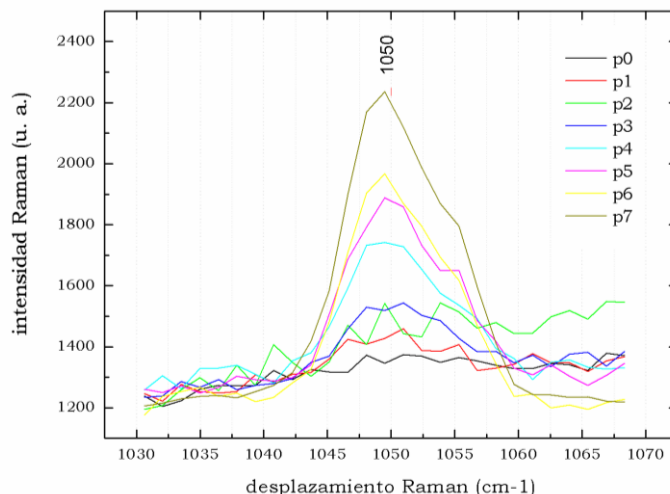


**Figura 17.** Espectro Raman de la hidrocerusita de partida. El espectro se ha desplazado verticalmente para poder apreciarlo con mayor claridad. u. a.: unidades arbitrarias.

Como resultado de la irradiación de la hidrocerusita se produce una marca marrón en el lugar de impacto del haz. En los espectros Raman tomados desde el centro de la marca hasta la zona sin irradiar, se observan ciertos cambios:

- En general, se advierte un aumento en la fluorescencia del pigmento en la dirección de la marca (Figura 4 del Anexo IV).

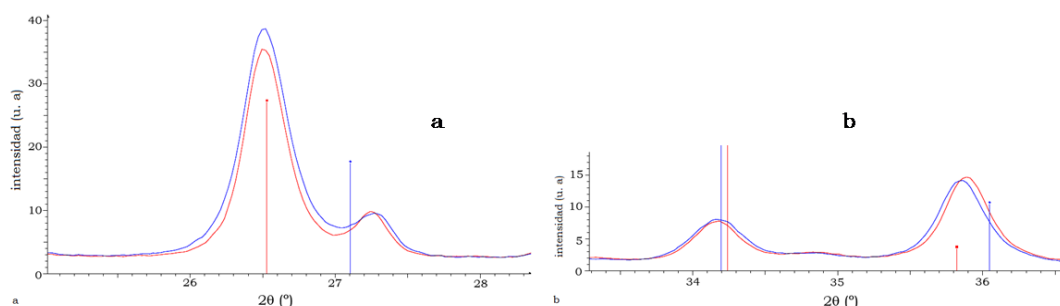
- Disminución progresiva en la altura del pico Raman debido al estiramiento simétrico C – O del grupo  $\text{CO}_3^{2-}$ , llegando casi a desaparecer en el centro de la marca (Figura 18). Lo mismo ocurre para los otros picos del espectro Raman de la hidrocerusita.



**Figura 18.** Espectros Raman de la región del pico a  $1050 \text{ cm}^{-1}$  de la hidrocerusita, tomados desde el centro de la marca (p0) hasta la zona no irradiada (p7). Los espectros se han sido desplazados verticalmente para poder apreciarlos con mayor claridad. u. a.: unidades arbitrarias.

- Desaparición del pico Raman a  $3550 \text{ cm}^{-1}$ , similar a la cerusita, puede que el pico quede escondido por la alta fluorescencia en la marca.

Al igual que con la cerusita, los difractogramas en la zona irradiada muestran un ligero desplazamiento en el ángulo  $2\theta$  y no se evidencia pérdida alguna de la estructura cristalina por los efectos de la irradiación (Figura 19).

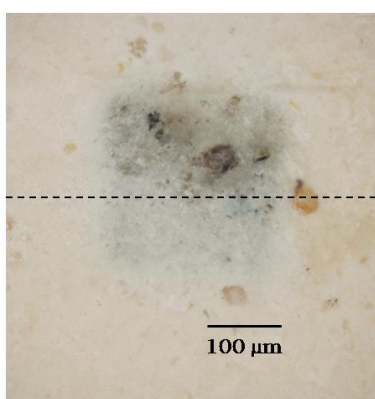


**Figura 19.** Difractogramas de la hidrocerusita divididos en dos rangos (a, y b). La línea roja representa la zona irradiada, mientras que la línea azul es la parte no irradiada. Las barras azules y rojas corresponden a las fases de hidrocerusita y plumbonacrita, respectivamente.



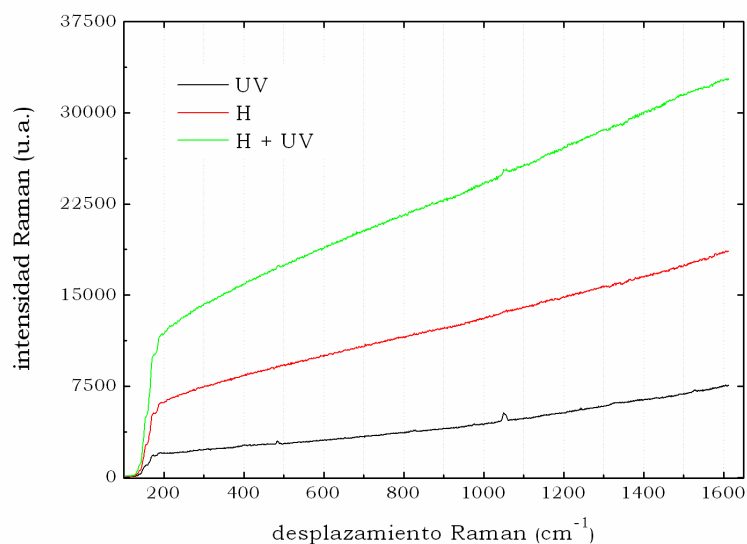
#### 4.2.1 Tratamiento de recuperación con luz UV

Después de la creación de la marca por la irradiación con el haz, la hidrocerusita se iluminó con luz UV. En la Figura 20 se observa una disminución en la intensidad del color de la marca en la zona H + UV (según la nomenclatura de la Figura 3).



**Figura 20.** Fotografía de la hidrocerusita después de ser iluminada con luz UV.

Los espectros Raman de las zonas H, H + UV y UV de la hidrocerusita, se muestran en la Figura 21. En este caso, la zona irradiada con protones y con luz UV presenta mayor fluorescencia.



**Figura 21.** Espectros Raman de la hidrocerusita en la región entre 100 y 1600cm<sup>-1</sup>, tomados en la zona H, H + UV y UV. u. a.: unidades arbitrarias.

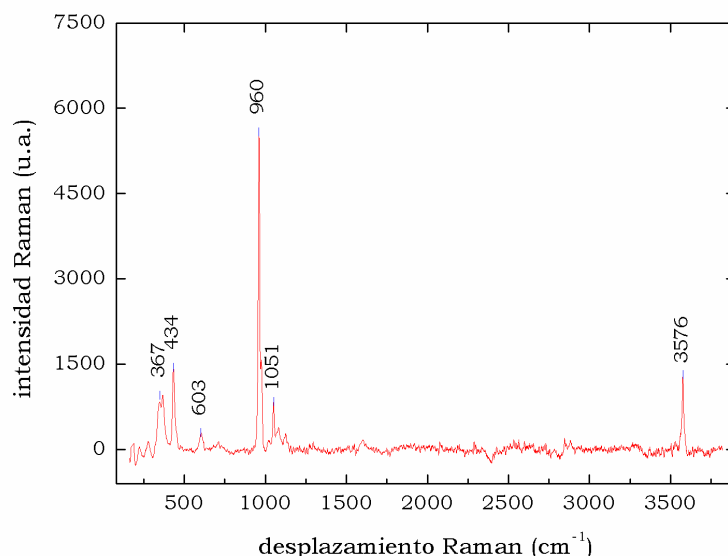
### 4.2.2 Conclusiones

- El haz de protones produce una marca marrón sobre la hidrocerusita.
- La marca no parece ser producto de una descomposición del material ya que los análisis por DRX no muestran pérdida de cristalinidad.
- Tampoco se observa la formación de otros productos o por lo menos de compuestos con señal Raman. Se evidencia un descenso en todos los picos correspondientes al  $\text{CO}_3^{2-}$ , debido probablemente a la absorción de la luz por el pigmento irradiado con la consiguiente caída de la señal Raman.
- La disminución en la banda correspondiente a la vibración O – H a  $3550 \text{ cm}^{-1}$  puede deberse a la pérdida de este grupo químico aunque es muy difícil asegurarlo ya que el pico puede estar escondido por la alta fluorescencia que se presenta en la zona irradiada.
- El tratamiento con luz UV favorece la recuperación del color blanco del pigmento.
- El espectro Raman de la zona H + UV muestra, o bien una recuperación del pigmento, o bien confirma la hipótesis anterior de que la disminución en la altura de los picos Raman se debe a la absorción de la luz en la marca.

## 4.3 Sulfato de plomo, $\text{PbSO}_4 \cdot 3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$

La caracterización del material de partida por DRX (Figura 5 del Anexo IV) y microscopía Raman confirmó que el pigmento era sulfato de plomo.

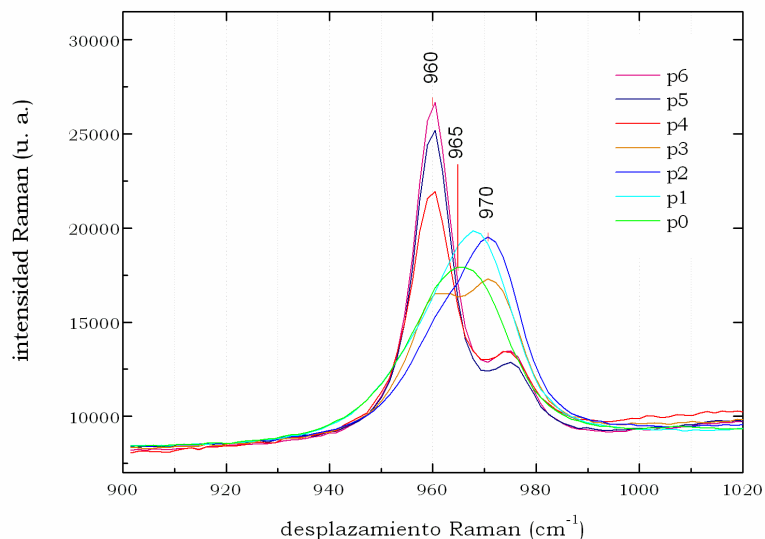
El espectro Raman del sulfato de plomo se muestra en la Figura 22. Se observan las bandas a  $367 \text{ cm}^{-1}$ ,  $434 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$  del grupo  $\text{SO}_4^{2-}$ ),  $603 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$  del grupo  $\text{SO}_4^{2-}$ ),  $960 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$  del grupo  $\text{SO}_4^{2-}$ ),  $1051 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$  del grupo  $\text{SO}_4^{2-}$ ), y  $3576 \text{ cm}^{-1}$ , que corresponden a las encontradas en la literatura para este compuesto<sup>19,28</sup>.



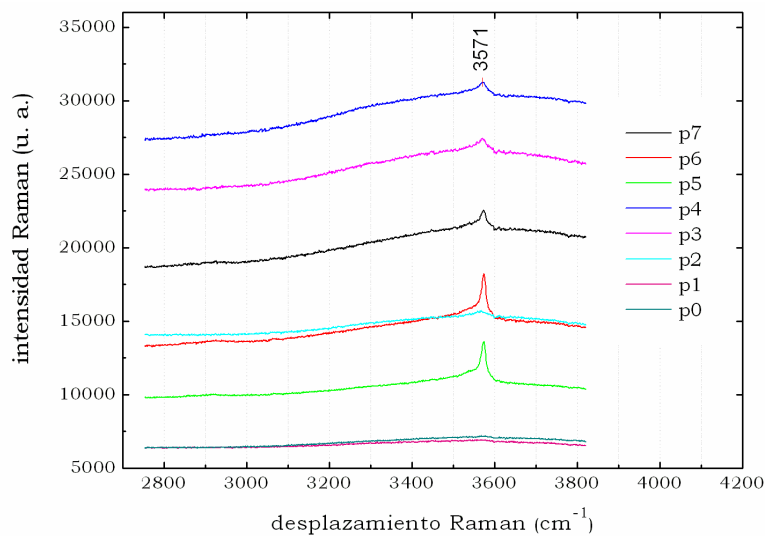
**Figura 22.** Espectro Raman de la sulfato de plomo de partida. El espectro se ha desplazado verticalmente para poder apreciarlo con mayor claridad. u. a.: unidades arbitrarias.

La irradiación del sulfato de plomo da lugar a la formación de una marca color marrón en el lugar de impacto del haz. En los espectros Raman tomados desde el centro de la marca hasta la zona sin irradiar, se aprecian ciertos cambios:

- Se observa un aumento en la fluorescencia del pigmento solamente en la zona del halo de la marca (Figura 6 del Anexo IV).
- En la Figura 23 se observa la disminución progresiva en la altura del pico Raman a  $960\text{ cm}^{-1}$  paralelamente al aumento del pico a  $970\text{ cm}^{-1}$  y la final combinación de los dos picos. Estos picos se asignan<sup>28</sup> a estiramientos del grupo  $\text{SO}_4^{2-}$  de los oxisulfatos  $3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$  y  $4\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ , respectivamente. La formación de la banda Raman a  $965\text{ cm}^{-1}$  puede deberse a la combinación de estos dos picos.
- En la región a  $3500\text{ cm}^{-1}$ , también desaparece el pico asignado a la vibración O – H. En el caso del sulfato de plomo, este hecho no parece estar relacionado con la fluorescencia (Figura 24).

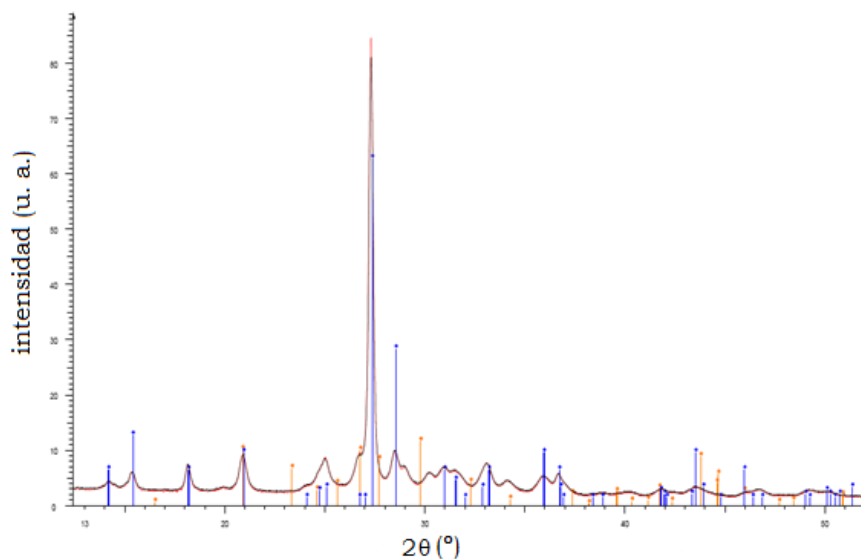


**Figura 23.** Espectros Raman de la región del pico a  $960\text{ cm}^{-1}$  del sulfato de plomo, tomados desde el centro de la marca (p0) hasta la zona no irradiada (p6). Los espectros se han desplazado verticalmente para poder apreciarlos con mayor claridad. u. a.: unidades arbitrarias.



**Figura 24.** Espectros Raman del sulfato de plomo en la región a  $3500\text{ cm}^{-1}$ , tomados desde el centro de la marca (p0) hasta la zona no irradiada (p7). u. a.: unidades arbitrarias.

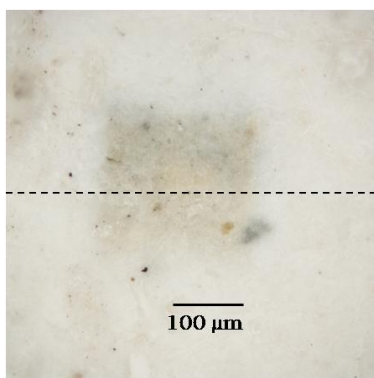
En la Figura 25 se muestra el difractograma del sulfato de plomo, donde no se observa ningún cambio o desplazamiento en los picos en las zonas irradiadas y no irradiadas.



**Figura 25.** Difractograma del sulfato de plomo. La línea roja representa la zona irradiada, mientras que la línea azul es la parte no irradiada. Las barras azules y anaranjadas corresponden a las fases de sulfato de plomo y anglesita, respectivamente.

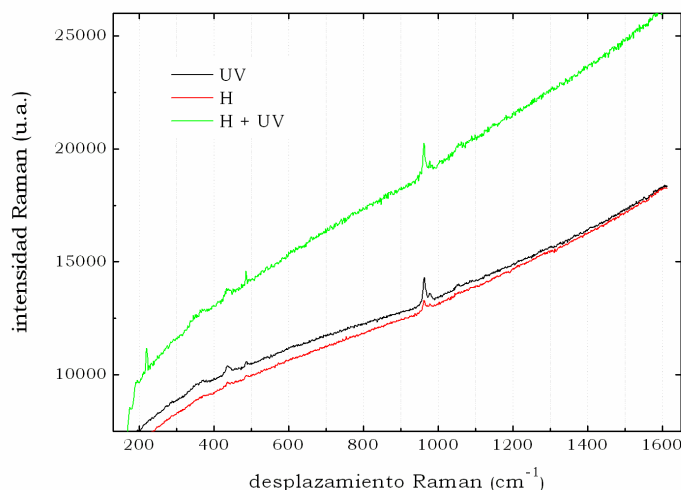
#### 4.3.1 Tratamiento de recuperación con luz UV

La iluminación del sulfato de plomo con luz favoreció la disminución en la intensidad del color de la marca en la zona H + UV (Figura 26).



**Figura 26.** Fotografía del sulfato de plomo después de ser iluminado con luz UV.

En los espectros Raman de las zonas H, H + UV y UV del sulfato de plomo, en la Figura 27, se observa una fuerte fluorescencia de la zona irradiada con protones e iluminada con luz UV y una posible recuperación del pigmento, ya que las bandas Raman se ven con mejor definición.



**Figura 27.** Espectros Raman del sulfato de plomo en la región entre 100 y 1600  $\text{cm}^{-1}$ , tomados en la zona H, H + UV y UV. u. a.: unidades arbitrarias.

### 4.3.2 Conclusiones

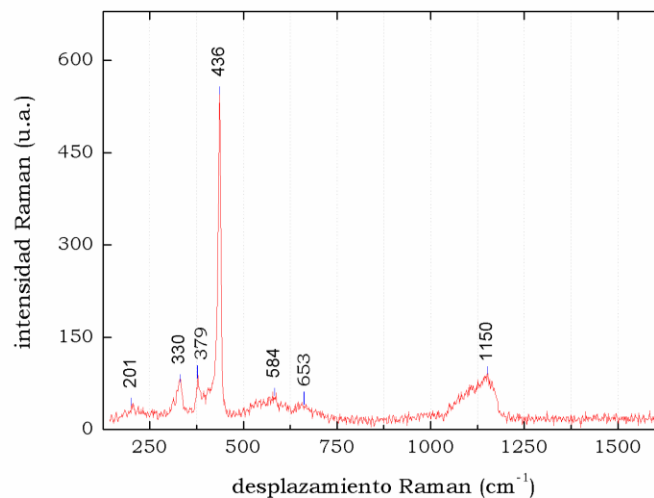
- El haz de protones produce una marca marrón sobre el sulfato de plomo.
- La marca no parece ser producto de una descomposición del material ya que los análisis por DRX no muestran pérdida de cristalinidad.
- Se observa la disminución en la altura de la banda Raman correspondiente al oxisulfato  $3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$  y la formación de  $4\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ .
- El descenso del pico a  $3570\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la vibración O – H, indica la pérdida de  $\text{H}_2\text{O}$ .
- El tratamiento con luz UV favorece la recuperación del color blanco del pigmento, aunque en este caso, parece necesitar más tiempo.

## 4.4 Blanco de cinc, ZnO

El óxido de cinc posee una estructura cristalina tipo wurtzita. Cuando los átomos se mueven paralela o perpendicularmente al eje  $c$ , las frecuencias de sus modos ópticos longitudinales (LO) y transversales (TO) se dividen en dos frecuencias de simetría  $A_1$  o  $E_1$ :  $A_1(\text{TO})$ ,  $A_1(\text{LO})$ ,  $E_1(\text{TO})$  y  $E_1(\text{LO})$ . Además de estos cuatro modos ópticos, hay otros dos modos no polares con simetría  $E_2$ . El modo  $E_2$ , a baja frecuencia ( $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ ) se encuentra asociado con las vibraciones de los átomos de cinc de la subred, mientras que, a alta frecuencia ( $\sim 435 \text{ cm}^{-1}$ ) involucra solamente los átomos de oxígeno<sup>29</sup>.

La caracterización del material de partida por DRX (Figura 7 del Anexo IV) y microscopía Raman confirmó que el pigmento era blanco de cinc.

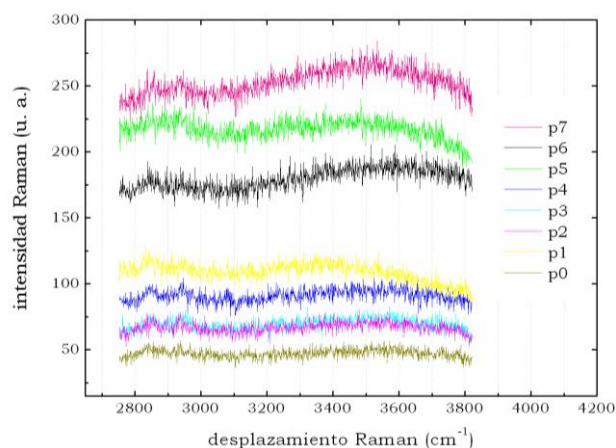
En la Figura 28 se muestra el espectro Raman del blanco de cinc. Las bandas a 201, 330, 379, 436, 584, 653, 1150  $\text{cm}^{-1}$  coinciden con las encontradas por Bell et al.<sup>30</sup> y Bouchard et al.<sup>22</sup> para el óxido de cinc (ZnO). Las bandas Raman a 435  $\text{cm}^{-1}$  y 1150  $\text{cm}^{-1}$  se han atribuido a fonones ópticos de ZnO con modo de vibración  $E_2$  y  $E_3$ , respectivamente<sup>31,32</sup>, siendo el primero de ellos representativo de la banda característica para fases Wurtzita<sup>33</sup>. A 379  $\text{cm}^{-1}$  se encuentra el modo vibracional simétrico  $A_1(\text{TO})$  del ZnO<sup>32,34</sup>. Finalmente, el pico a 584  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al modo vibracional  $A_1(\text{LO})$ , el cual se encuentra relacionado con defectos de vacantes de oxígeno ( $V_{\text{O}}$ ) y cinc intersticial ( $\text{Zn}_i$ )<sup>35</sup>.



**Figura 28.** Espectro Raman del blanco de cinc de partida. A mayores frecuencias no se observan más bandas Raman. u. a: unidades arbitrarias.

Para el caso del blanco de cinc, la marca formada como producto de la irradiación con el haz de protones a 3 MeV muestra una coloración marrón claro. Los espectros Raman tomados desde el centro de la marca hasta la zona sin irradiar, presentan los siguientes comportamientos:

- Contrariamente a los otros pigmentos estudiados, en el blanco de cinc se observa una disminución en la fluorescencia en la dirección de la marca (Figura 29).

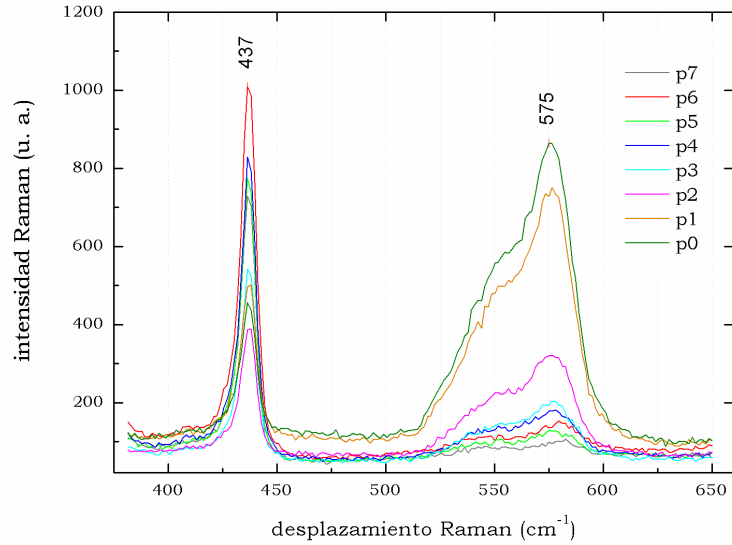


**Figura 29.** Espectros Raman del blanco de cinc en la región a  $3500\text{ cm}^{-1}$ , donde se muestra la disminución de la fluorescencia en la dirección de la marca. Los espectros se han tomado desde el centro de la marca (p0) hasta la zona no irradiada (p7). u. a.: unidades arbitrarias.

- Los espectros Raman (Figura 8 del Anexo IV) muestran la formación de una banda muy ancha en la región de  $150\text{ cm}^{-1}$  hacia el centro de la marca.
- En la Figura 30 se observa una anticorrelación entre la altura del pico Raman correspondiente al modo vibracional  $E_2$  del ZnO a  $437\text{ cm}^{-1}$  y el pico ancho entre  $500$  y  $600\text{ cm}^{-1}$ , mientras el primero disminuye, el segundo aumenta.

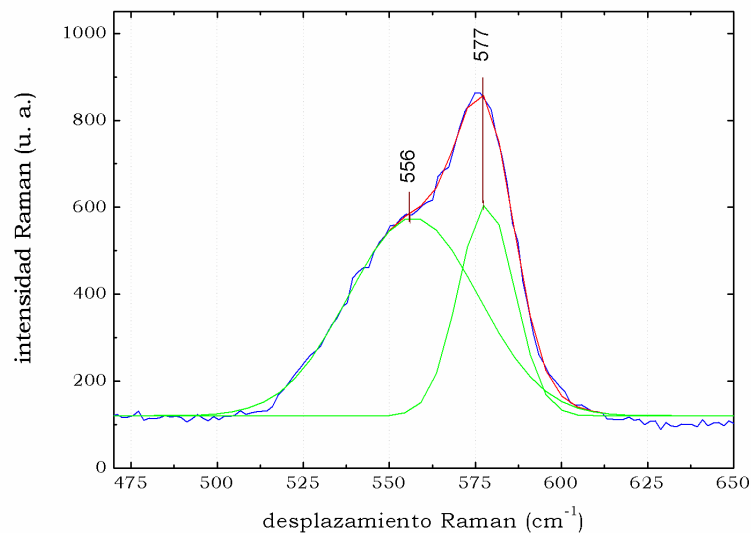
Aunque las diferencias en la orientación cristalina de los pigmentos puede tener influencia en la intensidad de los picos; cuando los modos vibracionales poseen la misma simetría, los picos deberían exhibir intensidades similares<sup>36</sup>. Por tanto, el origen del aumento notable de la intensidad en la región entre  $500$  y  $600\text{ cm}^{-1}$ , puede deberse a los defectos inducidos por la irradiación, tales como, la presencia de átomos de cinc intersticiales o a vacantes de oxígeno.





**Figura 30.** Espectros Raman de la región entre 400 y 650  $\text{cm}^{-1}$  del blanco de cinc, tomados desde el centro de la marca (p0) hasta la zona no irradiada (p7). Los espectros han sido desplazados verticalmente para poder apreciarlos con mayor claridad. u. a.: unidades arbitrarias.

- En la Figura 31 se muestra el ajuste de la distribución normal del pico ancho situado a 575  $\text{cm}^{-1}$  del espectro Raman del centro de la marca (p0). Como se puede observar, éste se compone de dos bandas Raman centradas respectivamente en 556  $\text{cm}^{-1}$  y 577  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 31.** Distribución normal del pico situado entre 500 y 600  $\text{cm}^{-1}$  del blanco de cinc en el centro de la marca (p0). u. a.: unidades arbitrarias.

Teniendo en cuenta que la estructura cristalina del ZnO contiene muchos huecos vacíos, y que en estos huecos se pueden alojar fácilmente átomos intersticiales (debido a su pequeño diámetro atómico), algunos autores<sup>32</sup> han propuesto la asignación del pico Raman a  $556\text{ cm}^{-1}$  a átomos intersticiales de cinc.

Por su parte, el pico a  $577\text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo  $E_1(\text{LO})$ , derivado de la formación de defectos de vacantes de oxígeno<sup>32</sup>.

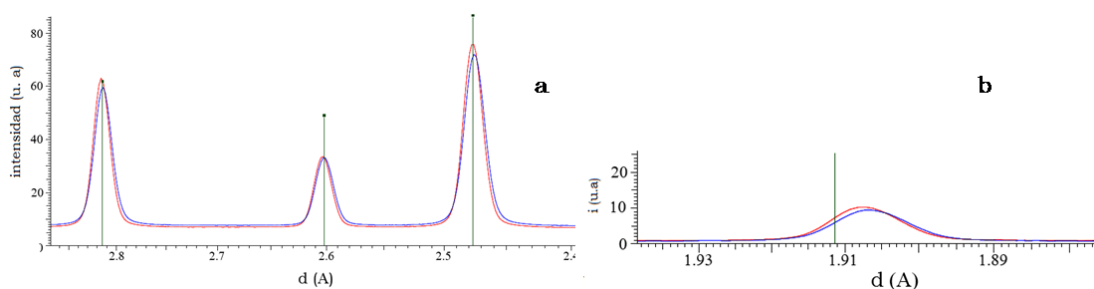
Wei et al.<sup>32</sup>, muestran también la formación de defectos de tipo  $V_O$  y  $Zn_i$  como resultado del calentamiento del ZnO.

Como se puede observar en la Tabla 3 la formación de defectos  $V_O$  y  $Zn_i$  aumenta en las cercanías del centro de la marca (p0).

<i>espectro</i>	<i>Área pico Raman a</i>	
	<i><math>578\text{ cm}^{-1}</math></i>	<i><math>556\text{ cm}^{-1}</math></i>
p0	9884	21511
p1	10039	15721
p2	4907	5822
p3	3003	3232

**Tabla 3.** Área bajo la curva de los picos a  $556\text{ cm}^{-1}$  y  $578\text{ cm}^{-1}$  en los espectros Raman de la zona irradiada más cercanos al centro de la marca (de p3 a p0).

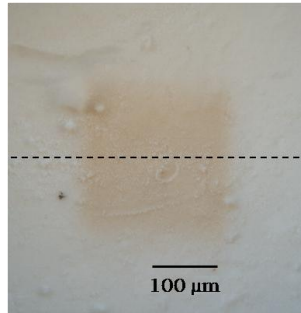
Los difractogramas en la zona irradiada muestran un ligero desplazamiento del ángulo  $2\theta$  y no se evidencia pérdida alguna de la estructura cristalina por los efectos de la irradiación (Figura 32).



**Figura 32.** Difractogramas del blanco de cinc divididos en dos rangos (a, y b). La línea roja representa la zona irradiada, mientras que la línea azul es la parte no irradiada.

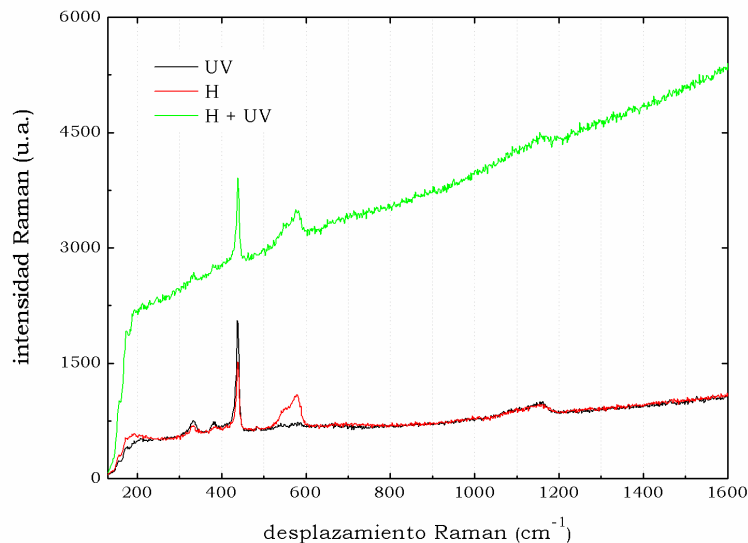
#### 4.4.1 Tratamiento de recuperación con luz UV

Como resultado de la iluminación con luz UV, se observó una disminución en la intensidad del color de la marca (Figura 33).



**Figura 33.** Fotografía del blanco de cinc después de ser iluminado con luz UV.

Los espectros Raman de las zonas H, H + UV y UV del blanco de cinc se muestran en la Figura 34. En este caso, la zona irradiada con protones y con luz UV presenta un aumento notable en la fluorescencia.



**Figura 34.** Espectros Raman del blanco de cinc en la región entre 100 y 1600  $\text{cm}^{-1}$ , tomados en la zona H, H + UV y UV. u. a.: unidades arbitrarias.

Teniendo en cuenta que la relación entre las áreas de los picos anchos a 575 y a 1150  $\text{cm}^{-1}$  del espectro Raman H + UV y H, no varía (1.2 y 1.3, respectivamente), es posible que la recuperación del color se deba a la modificación de los centros de color relacionados con impurezas y no a defectos de  $\text{V}_\text{O}$  y  $\text{Zn}_\text{i}$ . El pico a 1150  $\text{cm}^{-1}$  se ha tomado como referencia ya que éste no pareció verse afectado por la irradiación.

Después de la irradiación con electrones a 3 MeV, Chen et al.<sup>37</sup>, también observaron la aparición de un pico ancho a 575  $\text{cm}^{-1}$  y asignaron su formación a los defectos de vacantes de oxígeno, producidas por la irradiación. Un posterior recocido de las muestras mostró que dicho pico disminuye a medida que se aumenta la temperatura: a 200°C comienza a reducirse y a 400°C la banda Raman a 575  $\text{cm}^{-1}$  desaparece.

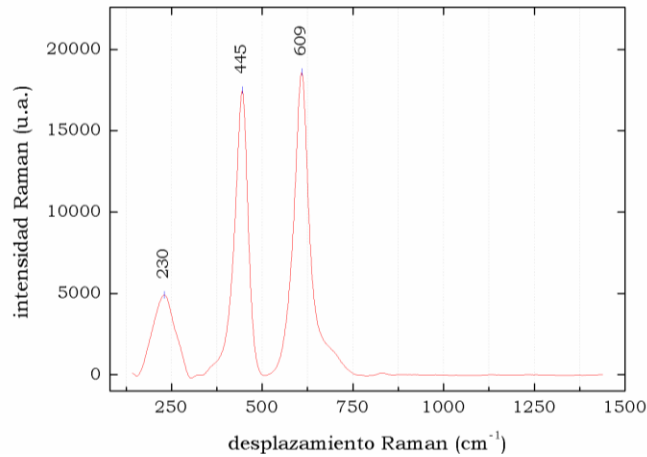
#### 4.4.2 Conclusiones

- El haz de protones produce una marca marrón sobre el blanco de cinc.
- La marca no parece ser el producto de una descomposición del material ya que los análisis por DRX no muestran pérdida de cristalinidad.
- Como producto de la irradiación se forman defectos correspondientes a  $\text{Zn}_i$ ,  $\text{V}_O$  y centros de color debidos a impurezas.
- Los espectros Raman tomados más hacia el centro de la marca muestran que hay una mayor cantidad de defectos por  $\text{Zn}_i$  y  $\text{V}_O$  en esa zona de la marca.
- La recuperación con luz UV confirma la formación de centros de color debido a los cambios electrónicos de las impurezas ya que las bandas asignadas a  $\text{Zn}_i$  y  $\text{V}_O$  no muestran cambios importantes mientras que el color marrón del ZnO irradiado, si disminuye su intensidad.

### 4.5 Blanco de titanio, $\text{TiO}_2$

La caracterización del material de partida por DRX (Figura 9 del Anexo IV) y microscopía Raman confirmó que el pigmento era blanco de titanio.

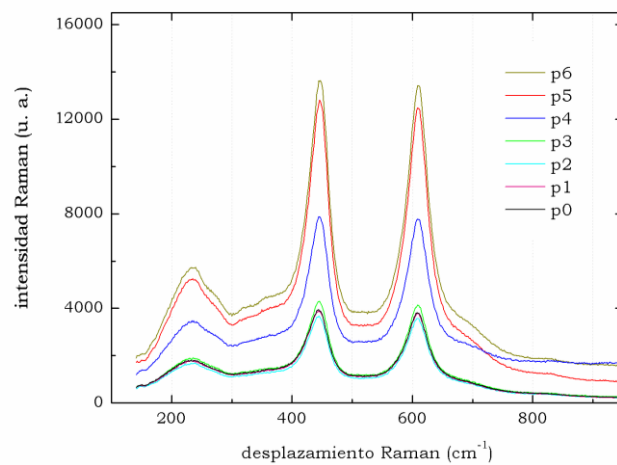
En la Figura 35 se muestra el espectro Raman del blanco de titanio inicial. Las bandas a 230 ( $\nu_4$ ), 445 ( $\nu_3$ ) y 609 ( $\nu_2$ )  $\text{cm}^{-1}$  concuerdan con las encontradas en la literatura<sup>19,26</sup> para el rutilo ( $\text{TiO}_2$ ).



**Figura 35.** Espectro Raman del blanco de titanio de partida. A mayores frecuencias no se observan más bandas Raman. u. a: unidades arbitrarias.

El blanco de titanio resultó ser el pigmento más resistente a la irradiación con protones a 3 MeV ya que la producción de la marca (de coloración negra) requirió dosis más fuertes. Los espectros Raman tomados desde el centro de la marca hasta la zona sin irradiar, presentan los siguientes comportamientos:

- En general, no se advierte una marcada influencia sobre la fluorescencia del pigmento (Figura 36).
- Disminución progresiva en la altura de las bandas Raman en la dirección hacia el centro de la marca (Figura 36). Este hecho se puede deber al aumento de absorción, debido a la coloración negra de la marca.



**Figura 36.** Espectros Raman de la región entre 400 y 650  $\text{cm}^{-1}$  del blanco de titanio, tomados desde el centro de la marca (p0) hasta la zona no irradiada (p6). u. a.: unidades arbitrarias.

Como se dijo anteriormente, debido a la dificultad de producir la marca como producto de la irradiación con protones, en este pigmento no fue posible realizar medidas con DRX en ángulo rasante y tampoco se estudió su recuperación con luz UV.

#### **4.5.1 Conclusiones**

- El haz de protones produce difícilmente una marca color negro sobre el blanco de titanio.
- Disminución progresiva en la señal de las bandas Raman, posiblemente, debido a la disminución la absorción del pigmento con la consecuente disminución en la señal Raman.

## **5. Conclusiones generales**

La irradiación con protones a 3 MeV de los materiales estudiados (cerusita, hidrocerusita, sulfato de plomo, blanco de cinc y blanco de titanio) mostró que, en todos los casos se crea una marca, cuya coloración varía de acuerdo al pigmento.

La DRX se utilizó para confirmar de la naturaleza de los materiales de partida. Por su parte, la misma técnica, en modo ángulo rasante, permitió descartar la pérdida de cristalinidad de los pigmentos irradiados.

Con la microscopía Raman se observó en general, que en la marca disminuye la altura de los picos en los espectros. Dadas las características de detección de la técnica, la reducción en la intensidad de las bandas Raman, puede asociarse con absorción de la luz en la marca producida al irradiar el pigmento.

Esta misma técnica sirvió para apreciar los cambios en la fluorescencia de los pigmentos como resultado de la irradiación. En los blancos de plomo (cerusita, hidrocerusita y sulfato de plomo) se encontró un aumento de la fluorescencia en la marca, siendo, para los dos primeros, mucho mayor en el centro de la marca, es decir, donde se concentra la mayor intensidad del haz y para el sulfato de plomo, en el halo del punto de impacto. Por su

parte, el blanco de cinc mostró un comportamiento totalmente contrario con una disminución de la fluorescencia en la marca y el blanco de titanio no se encontró una marcada influencia.

El tratamiento de recuperación con luz UV mostró una disminución en la intensidad de la marca. Teniendo en cuenta que las dosis aplicadas en el presente estudio fueron mucho más intensas que en un experimento PIXE, es de esperar que la marca creada al analizar pigmentos con esta técnica IBA desaparezca después de la iluminación con UV.

## Bibliografía

- <sup>1</sup> Townsend, P. D.; Chandler, P. J.; Zhang, L. (1994): «Optical effects of ion implantation». Cambridge University Press. Cambridge. ISBN: 0521394309.
- <sup>2</sup> Absil, J.; Garnir, H.-P.; Strivay, D.; Oger, C.; Weber, G. (2002): «Study of color centers induced by PIXE irradiation». Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 198: 90 – 97.
- <sup>3</sup> Enguita, O.; Calderon, T.; Fernandez-Jimenez, M. T.; Beneitez, P.; Millan, A.; Garcia, G. (2004): «Damage induced by proton irradiation in carbonate based natural painting pigments». Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 219 – 220: 53 – 56.
- <sup>4</sup> Chiari, M.; Migliori, A.; Mandò, P.A. (2002): «Investigation of beam-induced damage to ancient ceramics in external-PIXE measurements». Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 188: 151 – 155.
- <sup>5</sup> Ziegler, J.F.; Biersack, J. P.; Littmark, U. (1985): «The Stopping and Ranges of Ions in Solids». Pergamon Press, New York. URL: <http://www.srim.org>.
- <sup>6</sup> Leal, A. S.; Krambrock, K.; Ribeiro, L. G. M.; Menezes, M. A. B. C.; Vermaerckec, P.; Sneyers, L. (2007): «Study of neutron irradiation-induced colors in Brazilian topaz». Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 580: 423 – 426.
- <sup>7</sup> Seitz, F.; Koehler, J. S. (1956): «Displacement of atoms during irradiation». Solid State Physics-Advances in Research and Applications 2: 305 – 448.
- <sup>8</sup> Toulemonde, M.; Assmann, W.; Dufour, C.; Meftah, A.; Studer, F.; Trautmann, C. (2006): «Experimental Phenomena and Thermal Spike Model Description of Ion Tracks in Amorphisable Inorganic Insulators». En Ion Beam Science: Solved and Unsolved Problems. Editado por P. Sigmund. The Royal Danish Academy of Sciences and Letters, Copenhagen, pp 263 – 292.
- <sup>9</sup> Fleischer, R. L.; Price, P. B.; Walker, R. M. (1965): «Ion Explosion Spike Mechanism for Formation of Charged-Particle Tracks in Solids». Journal of Applied Physics 36: 3645 – 3652.
- <sup>10</sup> Agulló-López, F.; Méndez, A.; García, G.; Olivares, J.; Cabrera, J. M. (2006): «Synergy between thermal spike and exciton decay mechanisms for ion damage and amorphization by electronic excitation». Physical Review B 74: 174109.
- <sup>11</sup> Rivera, A.; Méndez, A.; García, G.; Olivares, J.; Cabrera, J. M.; Agulló-López, F. (2008): «Ion-beam damage and non-radiative exciton decay in LiNbO<sub>3</sub>». Journal of Luminescence 128: 703 – 707.
- <sup>12</sup> Gettens, R. J.; Kühn, H.; Chase, W. T. (1993): Lead white en Artists' Pigments. A handbook of their history and characteristics, Vol 2, Ashok Roy Ed., Oxford University press.
- <sup>13</sup> Le Bonniec, H. (1983): Pliny l'Ancien, Histoire naturelle, XXXIV. Les Belles Lettres, Paris
- <sup>14</sup> Croisille, J.M. (1985) : Pliny l'Ancien, Histoire naturelle, XXXV. Les Belles Lettres, Paris
- <sup>15</sup> Clark, R. J. H. (2002): «Pigment identification by spectroscopic means: an arts/science interface». Comptes Rendus Chimie 5: 7 – 20.
- <sup>16</sup> Réguer, S.; Neff, D.; Bellot-Gurlet, L.; Dillmann, Ph. (2007): «Deterioration of iron archaeological artefacts: micro-Raman investigation on Cl-containing corrosion products». Journal of Raman Spectroscopy 38: 389 – 397.



- <sup>17</sup> Horiba-Jobin Yvon. URL: <http://www.jobinyvon.com/Raman/Accessories-LabSpec>
- <sup>18</sup> OriginLab Corporation. URL: <http://www.originlab.com>
- <sup>19</sup> Coleyshaw, E. E.; Griffith, W. P. (1994): «Fourier-transform Raman spectroscopy of minerals». *Spectrochimica Acta* 50A (11): 1909 – 1918.
- <sup>20</sup> Brooker, M.H.; Sunder, S.; Taylor, P. (1983): «Infrared and Raman spectra and X-ray diffraction studies of solid lead (II) carbonates». *Canadian Journal of Chemistry* 61: 494 – 502.
- <sup>21</sup> Minch, R.; Dubrovinsky, L.; Kurnosov, A.; Ehm, L.; Knorr, K.; Depmeier, W. (2009): «Raman spectroscopic study of PbCO<sub>3</sub> at high pressures and temperatures». *Physics and Chemistry of Minerals* 10.1007/s00269-009-0308-0
- <sup>22</sup> Bouchard, M.; Smith, D. C. (2003): «Catalogue of 45 reference Raman spectra of minerals concerning research in art history or archaeology, especially on corroded metals and coloured glass». *Spectrochimica Acta Part A* 59: 2247 – 2266.
- <sup>23</sup> Cooper, M.I.; Fowles, P.S.; Tang, C.C. (2002): «Analysis of laser-induced discoloration of lead white pigment». *Applied Surface Science* 201: 75 – 84.
- <sup>24</sup> Bruder, R.; L'Hermite, D.; Semerok, A.; Salmon, L.; Detalle, V. (2007): «Near-crater discoloration of white lead in wall paintings during laser induced breakdown spectroscopy analysis» *Spectrochimica Acta Part B* 62: 1590 – 1596.
- <sup>25</sup> Pouli, P.; Emmony, D. C.; Madden, C. E.; Sutherland, I. (2001). «Analysis of the laser-induced reduction mechanisms of medieval pigments». *Applied Surface Science* 173: 252 – 261.
- <sup>26</sup> Burgio, L.; Clark, R. J. H. (2001): «Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation». *Spectrochimica Acta Part A* 57: 1491 – 1521
- <sup>27</sup> Frost, R. L.; Martens, W.; Klopogge, J. T. ; Ding, Z. (2003): «Raman spectroscopy of selected lead minerals of environmental significance». *Spectrochimica Acta Part A* 59: 2705 - 2711.
- <sup>28</sup> Shapter, J. G.; Brooker, M. H.; Skinner, W. M. (2000): «Observation of the oxidation of galena using Raman spectroscopy». *International Journal of Mineral Processing* 60: 199 – 211.
- <sup>29</sup> Emelie, P.Y.; Phillips, J. D.; Buller, B.; Venkateswaran, U. D.(2006): «Free Carrier Absorption and Lattice Vibrational Modes in Bulk ZnO». *Journal of Electronic Materials* 35 (4): 525 – 529.
- <sup>30</sup> Bell, I M.; Clark, R. J. H.; Gibbs, P. J. (1997): «Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre- ~ 1850 AD)». *Spectrochimica Acta Part A* 53: 2159 – 2179.
- <sup>31</sup> Xu, J.; Ji, W.; Wang, X. B.; Shu, H. (1998): «Temperature Dependence of the Raman Scattering Spectra of Zn/ZnO Nanoparticles». *Journal Raman Spectroscopy* 29: 613 - 615.
- <sup>32</sup> Wei, X. Q.; Man, B. Y.; Liu, M.; Xue, C. S.; Zhuang, H. Z.; Yang, C. (2007): «Blue luminescent centers and microstructural evaluation by XPS and Raman in ZnO thin films annealed in vacuum, N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>». *Physica B* 388: 145 – 152.
- <sup>33</sup> Youn, C. J.; Jeong, T. S.; Han, M. S.; Kim J. H. (2004): «Optical properties of Zn-terminated ZnO bulk». *Journal of Crystal Growth* 261: 526 – 532.
- <sup>34</sup> Alim, K. A.; Fonoberov, V. A.; Shamsa, M.; Balandin, A. A. (2005): «Micro-Raman investigation of optical phonons in ZnO nanocrystals». *Journal of Applied Physics* 97: 124313.

- 
- <sup>35</sup> Zeng, J. N.; Low, J. K.; Ren, Z. M.; Liew, T.; Lu, Y. F. (2002): «Effect of deposition conditions on optical and electrical properties of ZnO films prepared by pulsed laser deposition». *Applied Surface Science* 197 – 198: 362 – 367.
- <sup>36</sup> Exarhos, G. J.; Sharma, S. K. (1995): «Influence of processing variables on the structure and properties of ZnO films». *Thin Solid Films* 270: 27 - 32.
- <sup>37</sup> Chen, Z.Q.; Maekawa, M.; Kawasuso, A.; Sakai, S.; Naramoto, H. (2006): «Electron irradiation-induced defects in ZnO studied by positron annihilation». *Physica B* 376 – 377: 722 – 725.

---

## Conclusiones Generales

En el presente trabajo de tesis se ha puesto de manifiesto de nuevo la versatilidad de las técnicas con haces de iones, en particular los métodos PIXE, PIGE y RBS, en el estudio de objetos pertenecientes al campo del Arte y la Arqueometría. Una vez más, las técnicas IBA han demostrado ser rápidas, multielementales, sensibles, no invasivas y por lo general no destructivas, y cuando se realizan en un haz externo permiten el estudio de objetos de diferentes formas y tamaños.

La línea del micro-haz externo del CMAM se ha empleado exitosamente en la aplicación de las técnicas de análisis PIXE y PIGE para la caracterización de vidrios, gemas y metales pertenecientes al área de la Arqueometría.

Cada una de las técnicas utilizadas mostró su capacidad para resolver las cuestiones planteadas tanto a nivel científico como humanístico.

En general, la aplicación de la técnica PIXE permitió establecer la proveniencia y los materiales que constituyen un conjunto de fragmentos de vidrios provenientes del yacimiento de Duratón y además resultó ser muy eficiente en el análisis de un gran número de piezas. De acuerdo a los resultados, se determinó que todos los vidrios estudiados son del tipo sílico-sódico-cálcico. Los materiales utilizados para la fabricación de dichos objetos fueron determinados por medio de gráficas bi-variables de compuestos clave, tales como:  $K_2O$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Fe_2O$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  y  $Sr$ . De esta forma se obtuvo la siguiente clasificación para los vidrios de Duratón:

- Los vidrios de natrón y PN mostraron una composición típica de los producidos en la época romana, cuyos ingredientes de fabricación fueron: natrón, arena y conchas de mar.

- El grupo AK-AM mostró que estaba formado por vidrios fabricados con cenizas de plantas, conchas o piedra caliza y arena.
- Aunque es posible afirmar que los vidrios de los grupos BK-BM y BK-AM son del tipo sílico-sódico-cálcico, su peculiar comportamiento en cuanto a la pureza de los materiales utilizados en su fabricación hace difícil definir si han sido fabricados con natrón, si han sido fabricados por el método de purificación o si son de una producción moderna. La presencia de arsénico en todas las muestras del grupo BK-BM hace pensar que este elemento se añadió como afinante, es decir, para eliminar las burbujas y mejorar la apariencia del vidrio.

Con el método RBS se estudió e identificó la formación de nano-compuestos en las cerámicas con lustre y se relacionó su presencia con la aparición o no del brillo metálico. Las muestras estudiadas comprendieron cuatro fragmentos de cerámica con lustre iraquíes del Califato Abasí del siglo IX y una del siglo X, tres egipcias del Califato Fatimí del siglo XII y cinco réplicas hechas en el laboratorio utilizando los mismos materiales y técnicas de fabricación que en los tiempos medievales. Con los resultados obtenidos con RBS, se encontró que todas las muestras presentan una capa de lustre de plata, cuyo espesor varía entre 80 y 600 nm en las cerámicas arqueológicas y de 80 a 2000 nm en las réplicas y, cinco de ellas exhiben brillo metálico. De acuerdo a los datos encontrados, las condiciones para la presencia de brillo metálico incluyen: vidriado altamente plomado y que la relación de, la separación entre los centros de partículas adyacentes y el tamaño de la partícula, sea de 1.2 o menos. Tales condiciones se cumplieron para las muestras p51a y p51b del Califato Abasí (siglo IX), p99 y p92 del Califato Fatimí (siglo XII) y la réplica r254.

Por su parte, PIGE se ha evaluado favorablemente como una nueva metodología que puede servir a la comunidad científica para ratificar la autenticidad de zafiros naturales por medio de la detección de trazas de berilio por la recolección de los rayos gamma producidos en la reacción  ${}^9\text{Be}(\alpha, n\gamma){}^{12}\text{C}$ .

La complementariedad de la técnica PIXE con la difracción de neutrones, quedó demostrada en el estudio de bronce arqueológicos. El trabajo sobre las hachas de talón de finales de la Edad de Bronce-principios de la Edad

---

de Hierro se presenta como uno de los primeros en la utilización de la ND-TOF en el campo del Patrimonio Histórico y Cultural y como pionero en el empleo de las dos técnicas analíticas de una forma complementaria. Por una parte, con PIXE se determinaron los elementos mayoritarios y traza de las muestras arqueológicas. Y por otro, con la técnica ND-TOF se identificaron y cuantificaron las fases cristalinas de bronce, cuprita, nantokita, plomo y cobre no aleado y, además, a partir de la media del parámetro de red  $a$  se estableció la cantidad de estaño que se incorporó en la estructura cristalina del cobre.

Con la técnica PIXE se detectaron bajas concentraciones de impurezas de Ag, As y Sb, se certificó que todas las piezas eran realmente bronces (por la ausencia de cinc) y se clasificaron las piezas de acuerdo a su contenido en estaño. Las piezas H y FH1 resultaron ser bronces con alto contenido de estaño y porcentajes de plomo cercanos al 10%. FH2 se catalogó como un bronce con alto contenido de estaño y altos niveles de plomo (~33%) y finalmente, FH3, como un bronce con bajos contenidos de estaño y plomo.

Por su parte, con ND-TOF se evaluó el grado de corrosión de las piezas, de acuerdo a su contenido en cuprita y nantokita. En general, todas las muestras se encuentran oxidadas, aunque las extremidades del hacha (H), contienen altos niveles de nantokita, signo seguro de la degradación del metal. La técnica también permitió clasificar los bronces como de bajo contenido en estaño (<14%) y cantidades variables de plomo.

Aunque con PIXE se obtuvo información sobre la composición química de la superficie de las hachas y con ND-TOF sobre las fases cristalinas de todo el objeto, los datos encontrados mostraron resultados coherentes combinando ambas técnicas. Con PIXE se observó un empobrecimiento en la cantidad de cobre y una sobreestimación de estaño y plomo, típico en medidas realizadas sobre pátinas, por ello, los resultados aportados por ND-TOF son más representativos de la composición de la pieza.

Las pautas para la aplicación de las técnicas IBA sobre pigmentos se dieron con el estudio del daño producido por los haces de iones en dichos materiales. Los resultados obtenidos pretenden servir como base para los usuarios, principalmente, de la técnica PIXE utilizando haces de protones a 3 MeV, a la hora de valorar los posibles efectos del haz de iones y tomar

decisiones sobre la necesidad o no, de realizar un experimento PIXE sobre un pigmento en particular.

Con la microscopía Raman se observó en general, que la altura de los picos en los espectros disminuye en la dirección hacia la marca. Dadas las características de detección de la técnica, la reducción en la intensidad de las bandas Raman, puede asociarse con absorción de la luz en la marca producida al irradiar el pigmento.

El tratamiento de recuperación con luz UV mostró una disminución en la intensidad de la marca. Teniendo en cuenta que las dosis aplicadas en el presente estudio fueron mucho más intensas que en un experimento PIXE, es de esperar que la marca creada al analizar pigmentos con esta técnica IBA desaparezca después de la iluminación con UV.

---

## General Conclusions

This thesis has corroborated the high analytical performance of ion beam techniques, in particular PIXE, PIGE and RBS, for the study of objects belonging to the field of art and archaeology. Indeed IBA techniques turn out to be rapid, multielemental, sensitive, non-invasive and usually non-destructive and, when implemented on an external beam line, they permit to study objects of different shapes and sizes.

The external micro-beam line at CMAM has been used successfully to characterize archaeological glasses, ceramics, gems and metals, using PIXE, PIGE and RBS. Each of these techniques has demonstrated its ability to resolve issues raised both in the scientific and humanistic domains.

The PIXE technique, besides being very efficient in the analysis of a large number of items, allowed us to determine the provenance and the composition of the glasses from the site of Duratón. The results show that all the glasses studied are of silica-soda-lime type and according to their chemical composition five different types have been found:

- Natron and PN glasses exhibit the typical composition of those produced in Roman time, whose manufacturing ingredients are: natron, sand and sea shells.
- The AK-AM group consists of glasses made from plant ash, shells or limestone and sand.
- The unusual purity of the materials used in the manufacture of glass BK-BM and BK-AM makes it difficult to identify if they are made with

natron, through the purification method, or if they are of modern production.

The formation of nano-clusters of composites materials in the lustre process in ceramics was investigated with the RBS methods, and its presence was associated with the occurrence or not of metallic reflection. The RBS technique has been employed to identify and understand the formation of nano particles in the lustred decoration layers at the surface of ceramics, and to determine the conditions of the appearance of the metallic shine. The samples studied included four lustred ceramic fragments from Iraq, Abbasid Caliphate period (three from the 9th c. AD and one from the 10th c. AD), three fragments from Egypt, Fatimid Caliphate period (12th c. AD), and five replicas synthetised in laboratory using traditional materials and medieval manufacture techniques. The results obtained by RBS showed that all samples exhibit a lustred layer made of Ag nano-particles, the thickness of which is varying from 80 to 600 nm in the archaeological samples and from 80 to 2000 nm in the replicas, and among which only five exhibited a metallic shine. According to the data, the metallic shine is only obtained when two conditions are met: high lead glaze and ratio of distance to diameter for Ag nano particle is less or equal to 1.2. These conditions are met for samples p51a and p51b of the Abbasid period (9th c. AD), samples p99 and p92 of the Fatimid period (12th c. AD) and also for the replica r254.

On the other hand, PIGE has demonstrated its efficiency as a new methodology to confirm the authenticity of natural sapphires against fraudulent manipulation and alteration through the detection of traces of beryllium with a sensitivity of 1 µg/g, using the gamma rays produced in the reaction  ${}^9\text{Be}(\alpha, n\gamma){}^{12}\text{C}$ .

The combination of PIXE and neutron diffraction was demonstrated particularly useful in the study of archaeological bronzes. Our research work on the bronze axes of the end of the Bronze Age-Early Iron Age represents one of the first uses of the ND-TOF in the field of cultural heritage and a pioneer study using the two complementary analytical techniques.



---

With the PIXE technique major and trace elements of these archaeological samples were measured. The absence of Zn certified that all the pieces were indeed made of bronze. The ND-TOF technique permitted to identify and quantify the crystalline phases in the bronzes: cuprite, nantokite, unalloyed lead and copper, and in addition, from the lattice parameter  $a$  it was possible to estimate the quantity of tin incorporated in the crystalline structure of the copper matrix.

The PIXE technique showed its ability to detect low concentrations of impurities of Ag, As and Sb, and as well it permitted to confirm that all artefacts were bronze (absence of zinc) and to categorize them according to tin content. Two of the samples were bronzes with high percentages of tin and lead (close to 10%). Another sample was classified as a bronze with high tin content and a higher level of lead (~ 33%) and the last sample analyzed by PIXE as a bronze with low contents of tin and lead.

The conservation state of the samples was determined using ND-TOF, through the identification and quantification of corrosion products of bronzes, in this case cuprite and nantokite. In general, all samples proved to be oxidized, whereas the extremities of axe (H) showed a high level of nantokite, a clear indication of the metal degradation.

With PIXE, the chemical composition of the surface of the axes was obtained, while the crystalline phases of the object were identified by ND-TOF. Although PIXE and ND-TOF provide different kinds of information, the data obtained by combining both techniques yielded consistent results. A copper depletion combined with an overestimation of tin and lead was obtained using PIXE, a typical feature of bronze analyses carried on patinated areas while the results obtained by ND-TOF were more representative of the bulk composition of the artifact.

Guidelines for the application of IBA techniques on pigments (cerussite, hydrocerussite, lead sulfate, zinc white and titanium white) were given by studying the damage caused by the ion beam on these materials. The results are intended to serve as a basis for PIXE users in order to assess the possible effects of ion beams and help them to take appropriate decisions to conduct experiments on a particular pigment.

It is generally observed that in the mark, the peak heights of the Raman spectra are decreasing. According to the capabilities of the technique, this intensity reduction of the bands can be interpreted by the absorption of light in the damaged area of the irradiated pigment.

The recovering treatment with UV light showed a decrease of the mark intensity. Taking in account that the irradiation doses applied in the present study were much more intense than what is normally required in a PIXE experiment, it can be expected that the mark generated during the analysis of the pigments using this technique might disappear after adequate UV illumination.

---

## Resumen y perspectivas

Desde sus inicios, en los años 70, las técnicas IBA se han aplicado con éxito al estudio del Patrimonio Histórico y Cultural. Hoy en día, esas técnicas han alcanzado un estado de desarrollo maduro, y ahora, los avances metodológicos están centrados en su adaptación a ámbitos con limitaciones específicas, como la arqueometría. Los capítulos de este trabajo tienen como objetivo dar una idea general de las técnicas IBA en este campo, destacando sus ventajas, dificultades y limitaciones.

Las ventajas de la utilización de las técnicas IBA, en particular en el aire, se ejemplificaron en el Capítulo III con el estudio de los materiales que hacen parte del patrimonio cultural. Con los estudios descritos en este capítulo se demuestra la capacidad no destructiva, de PIXE y/o PIGE para analizar un amplio rango de elementos con buena sensibilidad, y de RBS para realizar perfiles de capas superficiales.

El Capítulo IV resaltó, que para hacer frente al estudio de ciertos materiales que presentan heterogeneidad en la superficie y/o en el volumen, PIXE ha de ser combinado con otros métodos de análisis que brinden información complementaria. En este caso, la ND-TOF se utilizó para obtener información estructural.

El Capítulo V muestra que, en determinadas ocasiones, el daño inducido por los iones fija una limitante para las técnicas IBA. Dicho límite puede ser superado por un mejor entendimiento de las interacciones ion-materia y el desarrollo de nuevos protocolos. Este hecho restringe considerablemente el estudio de los pigmentos en las obras de pintura, que fue inicialmente uno de los temas de la tesis.

Las técnicas IBA se enfrentan ahora a una creciente competencia de técnicas alternativas: las espectrometrías de masas y ópticas con micro-muestreo por láser son altamente sensibles a todos los elementos, la FRX convencional, portátil o con radiación sincrotrón, proporciona análisis elementales no destructivos con alta sensibilidad. Sin embargo, hoy en día aún quedan ámbitos donde las técnicas IBA no tiene competencia y probablemente tampoco la tendrán en el futuro, por ejemplo, la medida no destructivas de los elementos ligeros (Li, Be, B, C, N y O) y la determinación de perfiles de elementos, incluido el hidrógeno, por RBS y NRA. Estas aplicaciones están fuera del alcance de los métodos basados en los rayos X.

Por otro lado, los montajes de haces externos, desarrollados inicialmente para estudios arqueométricos, abren nuevas perspectivas para la aplicación de las técnicas IBA a campos, donde el análisis en un ambiente natural es deseable o necesario (biología, atmósferas controladas, líquidos). Desde este punto de vista, aunque PIXE, PIGE y RBS con haces de protones y  $^4\text{He}$  en el aire, han estado disponibles, o recientemente desarrollados (ERDA), aún falta adaptar haces externos de iones pesados.

Por lo tanto, el estudio del patrimonio cultural ha provocado nuevos retos en la investigación con haces de iones, y estimulará futuras aplicaciones y desarrollos en el CMAM.

---

## Summary and perspectives

Since their introduction in the 1970's IBA have been regularly applied with success to the study of our cultural heritage. Today these techniques have reached a mature development state and the methodological progress is now more focused in their adaptation to domains which present specific constraints such as archaeometry. The chapters of this work aims at drawing a general picture of IBA in this field, by underlining their merits, constraints and limitations. The advantages of using IBA, in particular in air, to study cultural heritage materials, is exemplified in Chapter III where the ability to non-destructively measure a wide range of elements with a good sensitivity by PIXE and/or PIGE and to profile thin surface layers of artifacts by RBS is demonstrated. Chapter IV stresses that in view to cope with the heterogeneity at the surface and/or in the bulk of cultural heritage material, IBA often has to be combined with other analytical methods, possibly more penetrating and yielding complementary information (structural by ND-TOF in the present case). Chapter V shows that in specific occasions the damage induced by ions set limits which could only be overcome by a better understanding ion-matter interaction and the development of new protocols. This restricted considerably the study of pigments in paint works which was initially one of the topics of the thesis.

IBA are now facing a rising competition of alternative techniques. Highly sensitive analysis of all elements is provided by mass or optical spectrometries with laser micro-sampling. Non-destructive elemental analysis can alternatively be achieved using mobile or laboratory based XRF and synchrotron-based XRF for a higher sensitivity. However there remains

domains where IBA are and probably will stay a long time unrivaled, for example the non-destructive measurement of very light elements, out of reach of X-ray based methods, and the profiling of elements, down to hydrogen using ERDA or NRA.

On the other hand, external beam setups often developed for archaeometry open new paths for the application of IBA to domains where measurements in natural environment are desirable or essential (biology, controlled atmospheres, liquids). In this view, although PIXE, PIGE and RBS with proton and  $^4\text{He}$  ions beams in air have been long available or recently introduced like ERDA, IBA with heavier ions have still to be adapted.

Study of cultural heritage has therefore risen new challenges for ions beam research, and will certainly trigger further applications and development at the CMAM.

## Anexo I

<i>elemento</i>	<i>E<sub>γ</sub> (keV)</i>	<i>reacción</i>	<i>cuentas/μC·Sr</i>
Li	429	${}^7\text{Li} (p, n\gamma) {}^7\text{Be}$	$9.2 \times 10^6$
	478	${}^7\text{Li} (p, p'\gamma) {}^7\text{Li}$	$5.6 \times 10^7$
Be	3562	${}^9\text{Be} (p, \alpha\gamma) {}^6\text{Li}$	$2.5 \times 10^6$
B	429	${}^{10}\text{B} (p, \alpha'\gamma) {}^7\text{Be}$	$7.2 \times 10^6$
	718	${}^{10}\text{B} (p, p'\gamma) {}^{10}\text{B}$	$1.3 \times 10^6$
C	2366	${}^{12}\text{C}(p, \gamma) {}^{13}\text{N}$	$2.7 \times 10^2$
N	4439	${}^{15}\text{N} (p, \alpha'\gamma) {}^{12}\text{C}$	$5.0 \times 10^4$
O	495	${}^{16}\text{O} (p, \gamma) {}^{17}\text{F}$	$7.3 \times 10^2$
F	110	${}^{19}\text{F} (p, p'\gamma) {}^{19}\text{F}$	$7.2 \times 10^6$
	197	${}^{19}\text{F} (p, p'\gamma) {}^{19}\text{F}$	$2.0 \times 10^7$
	1236	${}^{19}\text{F} (p, p'\gamma) {}^{19}\text{F}$	$3.0 \times 10^6$
	1349	${}^{19}\text{F} (p, p'\gamma) {}^{19}\text{F}$	$1.3 \times 10^6$
	1357	${}^{19}\text{F} (p, p'\gamma) {}^{19}\text{F}$	$1.4 \times 10^6$
	1459	${}^{19}\text{F} (p, p'\gamma) {}^{19}\text{F}$	$9.1 \times 10^5$
	6129	${}^{19}\text{F} (p, p'\gamma) {}^{16}\text{O}$	$6.7 \times 10^7$
	6917	${}^{19}\text{F} (p, \alpha'\gamma) {}^{16}\text{O}$	$2.3 \times 10^5$
Na	7114	${}^{19}\text{F} (p, \alpha'\gamma) {}^{16}\text{O}$	$4.4 \times 10^4$
	440	${}^{23}\text{Na} (p, p'\gamma) {}^{23}\text{Na}$	$9.6 \times 10^6$
	1634	${}^{23}\text{Na} (p, \alpha'\gamma) {}^{20}\text{Ne}$	$9.9 \times 10^6$
	1636	${}^{23}\text{Na} (p, p'\gamma) {}^{23}\text{Na}$	$9.9 \times 10^6$
Mg	1369	${}^{24}\text{Mg} (p, p'\gamma) {}^{24}\text{Mg}$	$9.3 \times 10^5$
Al	844	${}^{27}\text{Al} (p, p'\gamma) {}^{27}\text{Al}$	$2.3 \times 10^6$
	1014	${}^{27}\text{Al} (p, p'\gamma) {}^{27}\text{Al}$	$4.6 \times 10^6$
	1369	${}^{27}\text{Al} (p, \alpha'\gamma) {}^{24}\text{Mg}$	$5.7 \times 10^5$
	1779	${}^{27}\text{Al} (p, p'\gamma) {}^{28}\text{Si}$	$1.0 \times 10^4$
	2211	${}^{27}\text{Al} (p, \alpha'\gamma) {}^{27}\text{Al}$	$1.1 \times 10^4$
Si	1779	${}^{28}\text{Si} (p, p'\gamma) {}^{28}\text{Si}$	$1.2 \times 10^6$
P	1266	${}^{31}\text{P} (p, p'\gamma) {}^{31}\text{P}$	$1.6 \times 10^6$
	1779	${}^{31}\text{P} (p, \alpha'\gamma) {}^{28}\text{Si}$	$2.1 \times 10^5$
	2230	${}^{31}\text{P} (p, \gamma) {}^{32}\text{S}$	$1.2 \times 10^4$
	2233	${}^{31}\text{P} (p, p'\gamma) {}^{31}\text{P}$	$1.2 \times 10^4$
S	811	${}^{32}\text{S} (p, \gamma) {}^{33}\text{Cl}$	$1.2 \times 10^2$
	2230	${}^{32}\text{S} (p, p'\gamma) {}^{32}\text{S}$	$5.3 \times 10^3$

<i>elemento</i>	<i><math>E_\gamma</math> (keV)</i>	<i>reacción</i>	<i>cuentas/<math>\mu\text{C}\cdot\text{Sr}</math></i>
Cl	670	$^{37}\text{Cl} (\text{p}, \gamma) ^{38}\text{Ar}$	$3.8 \times 10^2$
	1219	$^{35}\text{Cl} (\text{p}, \text{p}'\gamma) ^{35}\text{Cl}$	$2.2 \times 10^5$
	1727	$^{37}\text{Cl} (\text{p}, \text{p}'\gamma) ^{37}\text{Cl}$	$3.8 \times 10^3$
	1763	$^{35}\text{Cl} (\text{p}, \text{p}'\gamma) ^{35}\text{Cl}$	$5.2 \times 10^4$
	1970	$^{35}\text{Cl} (\text{p}, \gamma) ^{36}\text{Ar}$	$3.3 \times 10^3$
	2127	$^{37}\text{Cl} (\text{p}, \alpha'\gamma) ^{38}\text{Ar}$	$3.1 \times 10^4$
	2168	$^{37}\text{Cl} (\text{p}, \gamma) ^{38}\text{Ar}$	$3.9 \times 10^3$

**Tabla 1.** Reacciones nucleares más utilizadas en arqueometría, utilizando un haz de protones a 3.1 MeV.



## Anexo II

### Vidrios de Duratón

#### Muestras

<b>muestra</b>	<b>descripción</b>	<b>color</b>
09	DUR/1/2002/306	incoloro
10	DUR/2001/1/1763	incoloro
11	DUR/02/2250	violeta
12	DUR/02/2248	agua
13	DUR/2001/1/1988	incoloro
14	DURATON/P/63-11/3041	incoloro
15	DURATON/P/63-11/3040	agua
16	DUR/2001/1/2922	gris
17	DUR/2001/1/1798	incoloro
18	DUR/2001/1/983-984-45-2	incoloro
22	DUR/2001/1/1561	azul oscuro
23	DUR/2001/1/2582	incoloro
24	DUR/P/66-5-3938	azul
34	DUR/P/66-5-3941	violeta
35	DUR/P/66-5-3940	agua
36	DUR/P/DUR/2001/1/2415	verde claro
37	DUR/2001/1/1560	agua
38	DUR/2001/1/989	agua
39	DUR1/2002/316	agua
40	DUR/P/23-30/2508	agua
42	DUR/P/23-30/2509	verde claro
43	DUR P66-6 3999	verde claro
44	DUR/2001/1/490-991	incoloro
46	Dur (P) parcela 63 3664	incoloro
47	Dur (P) parcela 63 3663	gris
48	DUR/2001/1/1062	verde
49	DUR/2001/1/992	agua
50	Dur (P) 4-9-2002/21-18/1543	violeta
51	Dur (P) 4-9-2002/21-18/1544	verde claro

<i><b>muestra</b></i>	<i><b>descripción</b></i>	<i><b>color</b></i>
53	Dur (P) 2001/1/2790(a?)	verde claro
54	Dur (P) 2001/1/2790(b?)	incoloro
55	Dur (P) 2001/1/2790(c?)	incoloro
56	DUR/2001/1/2021	verde
57	DUR/2001/1/2519	incoloro
58	DUR/2001/1/985	verde claro
59	DUR/2001/1/986	azul intenso
60	DUR/2001/1/987	incoloro-azulado
61	DUR/2001/1/2012/59-19	incoloro
62	DURATON (P)/66-3-3-9-2002	violeta
63	DUR/2001/1/662/57-23	agua
64	DUR (P)/63-12/3097	verde claro
65	DUR/2001/1/596	verde claro
66	DUR/2001/1/1247/59-07	incoloro-verdoso
67	DUR/2001/1/982/38-12	verde
68	Dur/21-14/4/9/02	azul intenso
69	DUR/2001/1/1246	agua
70	DUR/2001/1/2013/59-19	agua
71	DUR/2001/1/2878/49-05	agua
72	DUR/1/2002/369(?)	agua
73	DUR/1/2002/370(?)	verde claro
74	DUR/2001/1/445	incoloro
75	PAR13/DUR/2002/1/N° 37/35	verde claro
76	PAR13/DUR/2002/1/N° 37/35	incoloro
77	DUR/2001/1/59-10/1402	agua
78	Dur 21-14/4/9/02	agua
83	DUR/1/2002/292	incoloro-verdoso
84	DUR/1/2002/0290	agua
85	DUR/1/2002/228	incoloro-verdoso
86	DUR/1/2002/291	incoloro-azulado
88	DUR/1/2002/289	incoloro
89	DUR/2002/1/253	incoloro
91	DUR/1/2002/287	incoloro
92	DUR/1/2002/286	verde

**Tabla 1.**Listado de las muestras analizadas

## Composición de sodio por PIXE y PIGE

<i>muestra</i>	<i>Na<sub>2</sub>O-PIXE</i>	<i>Na<sub>2</sub>O-PIGE</i>	<i>Na[PIXE]/Na[PIGE]</i>
09	14.7	16.8	0.9
10	14.4	19.3	0.7
11	16.0	21.9	0.7
12	14.1	17.0	0.8
13	13.4	13.5	1.0
14	15.2	15.6	1.0
15	12.3	18.6	0.7
16	9.6	13.1	0.7
17	14.5	15.4	0.9
18	13.2	15.1	0.9
22	14.1	18.0	0.8
23	13.1	19.1	0.7
24	14.0	19.6	0.7
34	14.2	17.1	0.8
35	15.7	16.6	0.9
36	16.8	17.8	0.9
37	15.8	16.0	1.0
38	15.4	14.4	1.1
39	15.7	15.2	1.0
40	14.0	17.5	0.8
42	15.5	14.4	1.1
43	14.6	17.2	0.8
44	14.5	16.4	0.9
46	16.3	17.7	0.9
47	13.8	15.6	0.9
48	17.0	16.0	1.1
49	16.0	17.8	0.9
50	13.8	16.0	0.9
51	15.3	15.6	1.0
53	14.9	17.6	0.8
54	3.5	18.1	0.2
55	13.0	16.6	0.8
56	16.2	20.1	0.8
57	13.5	14.9	0.9

<i>muestra</i>	<i>Na<sub>2</sub>O-PIXE</i>	<i>Na<sub>2</sub>O-PIGE</i>	<i>Na[PIXE]/Na[PIGE]</i>
58	16.9	19.8	0.9
59	6.8	11.8	0.6
60	10.2	13.7	0.7
61	15.0	18.9	0.8
62	16.4	21.0	0.8
63	14.4	19.2	0.8
64	16.4	22.9	0.7
65	14.7	20.4	0.7
66	17.6	24.8	0.7
67	15.7	19.1	0.8
68	14.1	20.4	0.7
69	17.2	21.5	0.8
70	14.9	21.3	0.7
71	9.7	19.3	0.5
72	16.8	21.9	0.8
73	14.6	19.4	0.8
74	9.6	22.3	0.4
75	16.4	22.4	0.7
76	16.2	19.7	0.8
77	16.1	22.2	0.7
78	14.3	23.9	0.6
83	10.7	16.5	0.7
84	12.3	16.8	0.7
85	8.8	12.2	0.7
86	11.2	17.2	0.7
88	12.0	19.7	0.6
89	12.7	19.0	0.7
91	7.9	12.4	0.6
92	10.5	14.8	0.7

**Tabla 2.** Concentración de Na<sub>2</sub>O (expresada en % en peso) calculada mediante las técnicas PIXE (Na<sub>2</sub>O-PIXE) y PIGE (Na<sub>2</sub>O-PIGE). Para que el dato obtenido con PIXE se considere valido, el cociente entre los dos valores (Na(PIXE)/Na(PIGE)) debe estar entre 0.7 y 1.2. Datos no validos en rojo.

## Resultados obtenidos por la técnica PIXE

### Componentes mayoritarios

<i>muestra</i>	<i>Na<sub>2</sub>O</i>	<i>MgO</i>	<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>SiO<sub>2</sub></i>	<i>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>	<i>SO<sub>3</sub></i>	<i>Cl</i>	<i>K<sub>2</sub>O</i>	<i>CaO</i>
09	14.9±0.5	0.45±0.10	2.09±0.12	73.4±0.5	-	0.38±0.07	1.52±0.05	0.58±0.03	6.16±0.09
10	14.4±0.5	0.40±0.11	2.16±0.13	71.9±0.5	-	0.36±0.08	2.12±0.07	0.70±0.04	6.34±0.12
11	16.0±0.5	0.18±0.09	1.07±0.10	73.0±0.5	-	0.35±0.08	0.45±0.04	0.84±0.04	7.14±0.10
12	14.1±0.4	0.36±0.10	2.69±0.13	72.4±0.6	0.16±0.09	0.32±0.07	1.14±0.05	0.84±0.04	6.77±0.11
13	13.4±0.4	2.30±0.16	1.08±0.09	77.4±0.5	-	0.09±0.06	0.113±0.021	0.77±0.04	3.80±0.07
14	15.4±0.5	0.28±0.11	2.02±0.12	74.5±0.5	-	0.41±0.07	1.37±0.05	0.49±0.03	5.18±0.10
15	12.3±0.4	0.61±0.10	2.53±0.13	72.6±0.5	0.13±0.09	0.19±0.07	1.36±0.05	0.52±0.04	8.58±0.12
16	9.6±0.4	2.86±0.16	3.97±0.14	66.5±0.4	0.40±0.08	0.15±0.06	0.73±0.04	6.12±0.09	8.59±0.12
17	14.6±0.5	0.39±0.10	1.70±0.12	74.7±0.5	-	0.39±0.07	1.39±0.06	0.57±0.04	5.82±0.10
18	13.2±0.5	0.57±0.11	2.33±0.13	72.1±0.5	-	0.49±0.08	1.29±0.06	0.91±0.05	7.20±0.12
22	14.1±0.5	0.55±0.11	2.71±0.15	71.0±0.5	-	0.24±0.08	1.12±0.05	0.77±0.04	8.25±0.13
23	13.3±0.5	0.40±0.12	3.41±0.16	73.2±0.6	-	0.38±0.09	1.53±0.06	1.01±0.05	5.72±0.12
24	14.0±0.5	0.20±0.10	0.65±0.09	76.8±0.5	-	0.15±0.08	0.40±0.04	0.49±0.04	6.18±0.12
34	14.2±0.3	0.13±0.06	0.82±0.06	73.3±0.3	-	0.45±0.06	0.450±0.020	0.85±0.03	8.88±0.08
35	15.8±0.3	0.31±0.06	2.20±0.07	72.6±0.3	0.12±0.05	0.17±0.04	1.21±0.03	0.470±0.019	6.37±0.06
36	16.8±0.3	0.64±0.07	2.62±0.08	70.1±0.3	-	0.32±0.04	1.47±0.03	0.486±0.019	4.84±0.05
37	15.8±0.3	0.51±0.06	2.92±0.08	70.3±0.3	0.21±0.05	0.18±0.04	0.94±0.03	0.707±0.022	7.49±0.06
38	15.4±0.3	0.45±0.07	2.75±0.08	70.8±0.3	0.19±0.06	0.25±0.04	0.97±0.03	0.85±0.03	7.22±0.06

<i>muestra</i>	<i>Na<sub>2</sub>O</i>	<i>MgO</i>	<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>SiO<sub>2</sub></i>	<i>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>	<i>SO<sub>3</sub></i>	<i>Cl</i>	<i>K<sub>2</sub>O</i>	<i>CaO</i>
39	15.8±0.3	0.42±0.06	2.51±0.07	71.0±0.3	0.19±0.05	0.21±0.03	1.01±0.03	0.664±0.020	7.58±0.06
40	16.3±0.3	0.54±0.06	2.81±0.08	69.3±0.5	0.23±0.06	0.23±0.04	1.37±0.03	0.93±0.03	7.14±0.08
42	15.5±0.3	0.54±0.06	2.71±0.07	71.7±0.3	0.16±0.05	0.24±0.04	1.03±0.03	0.702±0.021	6.33±0.06
43	14.6±0.3	0.43±0.06	2.64±0.08	71.6±0.3	0.20±0.05	0.15±0.04	1.12±0.03	0.66±0.03	7.64±0.06
44	14.5±0.3	0.54±0.06	2.51±0.08	72.5±0.3	0.18±0.05	0.27±0.04	1.09±0.03	0.740±0.024	6.14±0.06
46	16.3±0.3	0.40±0.06	2.16±0.07	71.6±0.3	0.10±0.05	0.39±0.04	1.12±0.03	0.575±0.019	6.00±0.16
47	13.8±0.3	0.55±0.06	2.53±0.07	71.6±0.5	0.19±0.05	0.18±0.04	1.08±0.03	0.509±0.020	7.60±0.07
48	17.1±0.3	0.48±0.07	2.34±0.08	70.8±0.3	-	0.37±0.04	1.15±0.03	0.629±0.021	5.91±0.06
49	16.0±0.3	0.46±0.06	2.84±0.07	69.8±0.3	0.20±0.05	0.25±0.03	1.02±0.03	0.645±0.020	7.45±0.06
50	13.8±0.3	0.09±0.05	0.58±0.05	78.0±0.3	-	0.31±0.04	0.172±0.015	0.170±0.014	5.54±0.05
51	15.3±0.3	0.45±0.06	2.41±0.08	72.6±0.3	0.13±0.05	0.09±0.04	1.15±0.03	0.476±0.020	6.79±0.06
53	15.0±0.3	0.52±0.06	2.51±0.08	72.2±0.3	0.12±0.05	0.21±0.04	1.05±0.03	0.582±0.021	6.66±0.06
55	12.9±0.3	0.71±0.06	3.50±0.08	70.5±0.3	0.26±0.05	0.23±0.04	0.99±0.03	0.675±0.021	7.95±0.06
56	16.2±0.3	0.60±0.07	2.90±0.08	70.2±0.3	0.18±0.05	0.33±0.04	1.04±0.03	0.95±0.03	5.98±0.06
57	13.6±0.3	2.11±0.09	0.95±0.05	73.2±0.3	0.10±0.05	0.49±0.04	0.254±0.016	0.425±0.018	8.67±0.06
58	16.9±0.3	1.34±0.08	2.42±0.07	68.0±0.3	0.36±0.05	0.38±0.04	1.05±0.03	1.093±0.024	7.31±0.06
60	10.28±0.23	3.31±0.10	3.19±0.08	64.3±0.3	0.24±0.05	0.15±0.03	0.599±0.019	8.18±0.06	8.85±0.08
61	15.0±0.3	0.50±0.06	2.90±0.07	69.6±0.3	0.16±0.05	0.12±0.03	1.17±0.03	0.534±0.018	7.72±0.06
62	16.4±0.3	0.17±0.05	1.68±0.06	74.3±0.3	-	0.20±0.04	0.237±0.014	0.725±0.019	5.55±0.05
63	14.5±0.3	0.44±0.06	2.89±0.08	72.7±0.3	0.11±0.05	0.13±0.04	1.11±0.03	0.507±0.019	7.07±0.06
64	16.4±0.3	0.94±0.07	2.39±0.07	69.6±0.3	0.22±0.05	0.27±0.04	1.12±0.03	0.870±0.022	6.71±0.06
65	14.7±0.3	0.52±0.06	2.63±0.08	70.0±0.3	0.13±0.05	0.23±0.04	1.36±0.03	0.793±0.023	8.14±0.06
66	17.5±0.3	0.46±0.06	2.62±0.07	68.8±0.3	0.07±0.04	0.37±0.04	1.055±0.023	0.704±0.019	7.20±0.05
67	15.8±0.3	0.41±0.06	2.74±0.07	71.0±0.3	0.10±0.05	0.31±0.04	1.080±0.024	0.447±0.017	7.76±0.06

<i>muestra</i>	<i>Na<sub>2</sub>O</i>	<i>MgO</i>	<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>SiO<sub>2</sub></i>	<i>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>	<i>SO<sub>3</sub></i>	<i>Cl</i>	<i>K<sub>2</sub>O</i>	<i>CaO</i>
68	14.0±0.3	0.38±0.06	2.25±0.07	71.9±0.4	0.16±0.05	0.16±0.04	1.14±0.03	0.497±0.018	6.89±0.06
69	17.2±0.3	0.59±0.06	3.18±0.08	68.0±0.3	0.12±0.05	0.29±0.04	1.007±0.024	0.745±0.020	7.50±0.06
70	15.0±0.3	0.44±0.05	2.73±0.08	71.5±0.3	0.13±0.04	0.32±0.03	0.980±0.023	0.597±0.017	7.80±0.06
72	16.8±0.3	0.48±0.06	2.50±0.07	71.3±0.3	0.15±0.04	0.25±0.03	1.002±0.023	0.540±0.017	6.12±0.05
73	14.7±0.3	0.44±0.06	2.34±0.07	71.7±0.3	0.39±0.05	0.13±0.03	0.905±0.023	0.906±0.022	7.52±0.06
75	16.5±0.3	0.55±0.06	2.87±0.08	70.6±0.3	0.26±0.05	0.31±0.04	1.03±0.03	0.835±0.021	5.57±0.05
76	16.2±0.3	0.40±0.05	2.95±0.07	70.2±0.3	0.15±0.04	0.22±0.03	1.093±0.023	0.624±0.018	7.48±0.05
77	16.1±0.3	0.52±0.05	2.67±0.07	71.0±0.3	0.20±0.04	0.24±0.03	1.049±0.023	0.595±0.018	6.71±0.05
83	10.7±0.3	0.35±0.06	2.60±0.09	74.7±0.3	0.23±0.06	0.19±0.05	1.31±0.04	0.68±0.03	8.03±0.08
84	12.3±0.3	0.36±0.06	2.52±0.08	73.2±0.3	0.15±0.06	0.21±0.04	1.42±0.03	0.87±0.03	7.74±0.07
85	8.87±0.24	2.41±0.10	3.10±0.09	65.7±0.3	0.30±0.06	0.33±0.04	0.585±0.022	6.38±0.06	11.11±0.09
86	11.2±0.3	0.35±0.07	2.44±0.09	72.7±0.3	0.16±0.06	0.27±0.05	1.32±0.04	0.66±0.03	9.39±0.08
89	12.8±0.3	0.42±0.06	2.22±0.08	74.8±0.3	-	0.42±0.05	1.36±0.03	0.740±0.025	5.84±0.06
92	10.5±0.3	0.34±0.06	2.68±0.08	74.8±0.3	0.10±0.05	0.21±0.04	1.48±0.03	0.601±0.023	8.00±0.07
<i>LOD</i>	<i>0.07</i>	<i>0.04</i>	<i>0.02</i>	<i>0.02</i>	<i>0.03</i>	<i>0.02</i>	<i>0.013</i>	<i>0.011</i>	<i>0.02</i>

**Tabla 3.** Composiciones en % en peso de los elementos mayoritarios, obtenidas con la técnica PIXE. LOD: límite de detección.

**Componentes minoritarios y trazas**

<i>muestra</i>	<i>TiO<sub>2</sub></i> (%)	<i>MnO</i> (%)	<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> (%)	<i>CoO</i> (μg/g)	<i>NiO</i> (μg/g)	<i>CuO</i> (μg/g)	<i>ZnO</i> (μg/g)	<i>As<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i> (μg/g)	<i>SrO</i> (μg/g)	<i>Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i> (μg/g)	<i>PbO</i> (μg/g)
09	0.066±0.017	0.106±0.009	0.352±0.017	-	-	73±25	-	120±60	480±150	-	-
10	0.089±0.018	0.014±0.004	0.384±0.017	-	-	-	-	-	440±140	11000±5000	-
11	0.036±0.012	0.135±0.007	0.091±0.006	-	-	63±22	180±30	1200±180	-	-	4600±400
12	0.072±0.020	0.501±0.016	0.540±0.017	-	-	350±50	-	-	410±170	-	-
13	0.087±0.017		0.089±0.007	-	-	70±30	70±30	8700±300	-	-	-
14	0.069±0.016	0.015±0.004	0.285±0.015	-	-	-	-	-	170±140	-	-
15	0.087±0.018	0.693±0.018	0.358±0.015	-	-	-	-	-	530±180	-	-
16	0.088±0.018	0.60±0.03	0.372±0.021	-	-	-	-	-	740±190	-	-
17	0.061±0.017	0.012±0.004	0.254±0.017	-	-	-	-	-	440±140	-	-
18	0.107±0.020	0.456±0.015	0.514±0.017	-	-	-	-	-	690±180	-	-
22	0.085±0.018	0.378±0.013	0.672±0.018	280±60	-	480±50	-	-	430±160	-	-
23	0.121±0.021	0.397±0.014	0.508±0.016	-	-	-	-	-	400±160	-	-
24	0.047±0.019	0.230±0.011	0.124±0.010	160±40	-	70±30	380±60	4700±300	-	-	1800±500
34	0.048±0.008	0.160±0.005	0.096±0.004	-	-	59±13	78±16	2410±130	-	-	3620±250
35	0.048±0.007	0.389±0.008	0.247±0.007	30±21	18±11	186±17	51±13	-	460±70	-	-
36	0.322±0.015	1.311±0.024	0.972±0.020	60±40	16±11	69±15	-	-	400±70	-	-
37	0.086±0.008	0.288±0.009	0.465±0.012	-	-	288±21	-	-	390±70	-	240±50
38	0.092±0.008	0.387±0.007	0.514±0.008	-	-	680±30	-	-	450±70	-	130±40
39	0.061±0.008	0.207±0.007	0.339±0.010	-	-	93±14	-	-	360±70	-	80±40
40	0.104±0.010	0.414±0.007	0.554±0.008	60±30	-	580±25	30±12	-	270±60	-	290±60
42	0.085±0.009	0.414±0.012	0.439±0.013	-	25±10	340±23	-	-	400±70	-	360±50
43	0.074±0.008	0.509±0.007	0.384±0007	54±25	-	57±12	29±12	-	440±70	-	-



<i>muestra</i>	<i>TiO<sub>2</sub></i> (%)	<i>MnO</i> (%)	<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> (%)	<i>CoO</i> (μg/g)	<i>NiO</i> (μg/g)	<i>CuO</i> (μg/g)	<i>ZnO</i> (μg/g)	<i>As<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i> (μg/g)	<i>SrO</i> (μg/g)	<i>Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i> (μg/g)	<i>PbO</i> (μg/g)
44	0.103±0.009	0.512±0.008	0.509±0.008	-	-	181±17	33±12	-	280±70	-	690±60
46	0.081±0.008	0.0217±0.0020	0.337±0.005	-	-	40±11	29±11	-	370±60	7100±1800	780±80
47	0.085±0.009	1.49±0.03	0.354±0.012	-	-	-	-	-	540±80	-	-
48	0.112±0.009	0.226±0.006	0.498±0.010	-	21±9	86±14	25±12	-	340±70	-	220±60
49	0.070±0.007	0.630±0.008	0.364±0.007	-	-	-	29±12	-	430±70	-	-
50	0.057±0.006	0.140±0.004	0.040±0.003	-	20±8	30±10	-	870±50	180±40	-	-
51	0.065±0.008	0.253±0.008	0.285±0.009	-	-	34±11	-	-	420±70	-	-
53	0.081±0.008	0.512±0.007	0.404±0.007	-	-	68±12	36±11	-	400±60	-	410±70
55	0.097±0.009	1.469±0.013	0.427±0.010	-	23±10	-	28±12	-	630±80	-	-
56	0.162±0.010	0.582±0.012	0.770±0.010	-	-	158±17	34±13	-	420±70	-	700±80
57	0.044±0.007	0.0046±0.0016	0.125±0.003	-	-	30±12	-	-	-	-	-
58	0.153±0.009	0.080±0.003	0.801±0.008	-	-	42±11	37±11	-	730±70	-	90±40
60	0.070±0.007	0.463±0.007	0.300±0.006	83±21	42±11	33±11	-	131±23	340±70	-	-
61	0.092±0.008	1.85±0.03	0.391±0.011	-	-	26±11	25±11	-	510±70	-	-
62	0.055±0.006	0.201±0.004	0.080±0.003	-	-	35±9	505±21	2400±70	70±30	-	750±140
63	0.058±0.007	0.147±0.005	0.280±0.008	-	-	23±9	-	-	340±60	-	-
64	0.130±0.009	0.267±0.005	0.643±0.008	-	-	60±12	-	-	430±60	3500±1400	90±40
65	0.099±0.009	0.855±0.011	0.474±0.009	-	28±10	46±14	-	-	420±70	-	-
66	0.062±0.007	0.755±0.008	0.311±0.007	55±21	19±9	51±12	24±11	-	500±70	-	-
67	0.052±0.006	0.0460±0.0020	0.265±0.005	-	-	-	-	-	350±50	-	-
68	0.075±0.007	0.791±0.010	1.213±0.014	1630±60	73±15	2370±50	37±15	-	470±60	-	-
69	0.088±0.008	0.628±0.010	0.498±0.010	-	-	203±16	-	-	470±60	-	-
70	0.064±0.007	0.083±0.003	0.299±0.005	-	-	26±10	-	-	470±60	-	-
72	0.074±0.007	0.292±0.006	0.373±0.008	50±20	-	69±11	-	-	390±50	-	290±40


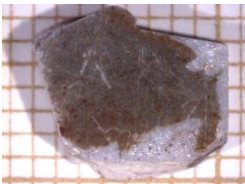




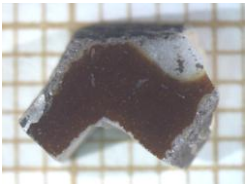


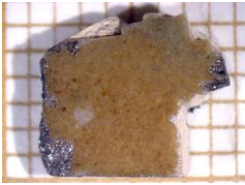
<i>muestra</i>	<i>TiO<sub>2</sub></i> (%)	<i>MnO</i> (%)	<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> (%)	<i>CoO</i> ( $\mu\text{g/g}$ )	<i>NiO</i> ( $\mu\text{g/g}$ )	<i>CuO</i> ( $\mu\text{g/g}$ )	<i>ZnO</i> ( $\mu\text{g/g}$ )	<i>As<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i> ( $\mu\text{g/g}$ )	<i>SrO</i> ( $\mu\text{g/g}$ )	<i>Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i> ( $\mu\text{g/g}$ )	<i>PbO</i> ( $\mu\text{g/g}$ )
73	0.079±0.008	0.404±0.008	0.448±0.009	67±24	-	72±12	22±10	-	410±60	-	-
75	0.140±0.009	0.517±0.007	0.625±0.008	-	-	201±16	36±11	-	490±60	-	760±60
76	0.050±0.007	0.308±0.005	0.285±0.005	-	-	-	-	-	450±60	-	-
77	0.063±0.007	0.287±0.005	0.375±0.006	-	-	58±11	-	-	450±60	-	-
83	0.092±0.011	0.619±0.009	0.380±0.009	-	25±12	50±14	-	-	600±90	-	-
84	0.115±0.011	0.477±0.011	0.523±0.012	70±30	29±11	285±23	29±14	-	470±80	-	140±60
85	0.103±0.011	0.625±0.009	0.392±0.009	-	-	-	-	-	510±90	-	590±100
86	0.087±0.011	0.852±0.011	0.455±0.010	60±30	-	43±15	39±15	-	630±90	-	-
89	0.140±0.012	0.396±0.013	0.578±0.018	-	-	48±15	48±14	-	370±80	-	2090±150
92	0.070±0.010	0.896±0.012	0.327±0.009	-	-	51±16	-	-	440±90	-	-
<i>LOD</i>	<i>0.012</i>	<i>0.003</i>	<i>0.005</i>	<i>4</i>	<i>14</i>	<i>15</i>	<i>18</i>	<i>500</i>	<i>8</i>	<i>2000</i>	<i>140</i>


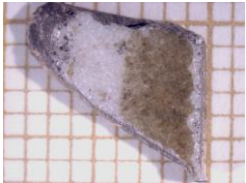


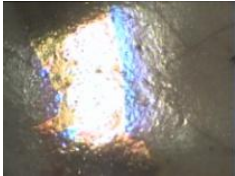
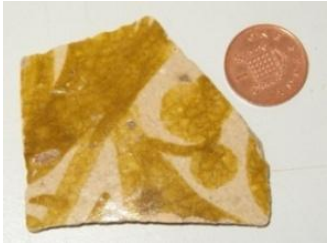



**Tabla 4.** Composiciones de los elementos minoritarios y traza, obtenidas con la técnica PIXE. LOD: límite de detección.

# Lustre en cerámicas

## Descripción de las muestras


### Cerámicas arqueológicas

<i><b>cód.</b></i>	<i><b>muestra</b></i>	<i><b>fragmento</b></i>	<i><b>brillo metálico</b></i>
Califato Abasí. Iraq, IX d. C			
p51a	 frente		 dorado
p51b	 reverso		dorado
p67b	 frente		 no dorado, azulado
p67a	 reverso		no dorado

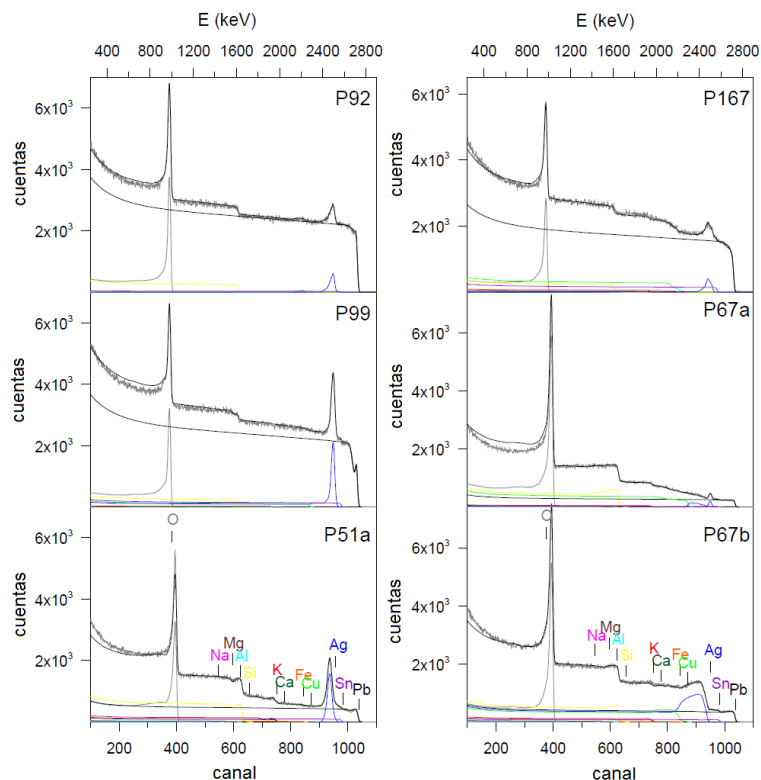
<i><b>cód.</b></i>	<i><b>muestra</b></i>	<i><b>fragmento</b></i>	<i><b>brillo metálico</b></i>
Califato Abasí. Iraq, X d. C.			
p37			no dorado
Califato Fatimí. Egipto, XII d. C.			
p99			 dorado con bordes azulados
p92			destellos dorados
p167			no dorado

**Tabla 5.** Nomenclatura y fotografía de las cerámicas islámicas con lustre, de los fragmentos estudiados y del color del lustre.

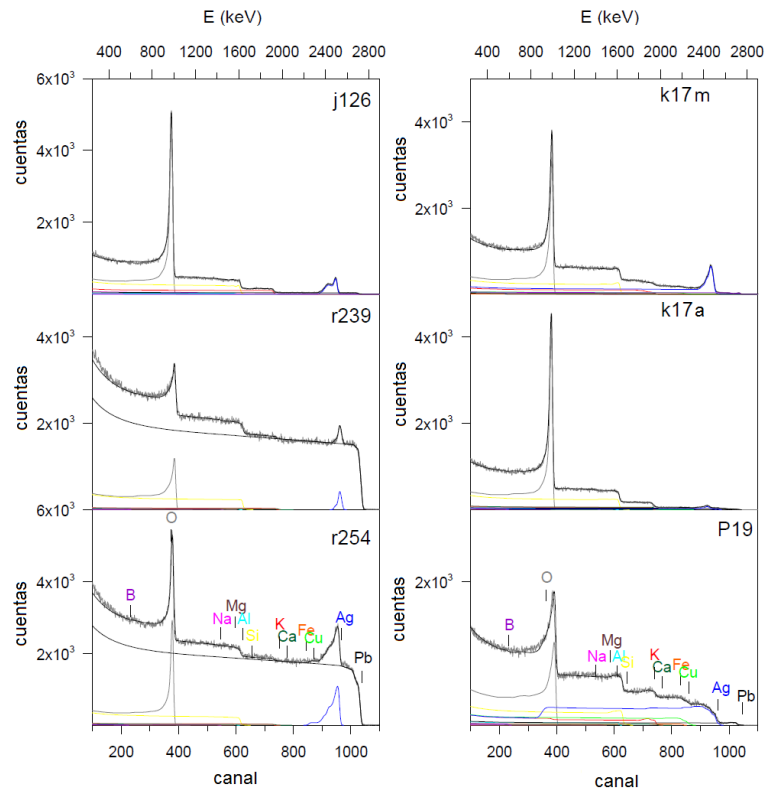
### Réplicas fabricadas en laboratorio

<i>cód.</i>	<i>muestra</i>	<i>color</i>	<i>brillo metálico</i>
r254		verde	dorado
r239		verde	no
j126		verde	no
j19		ámbar	no
k17		amarillo	no
		marrón	no, azulado

**Tabla 6.** Nomenclatura y fotografía de las réplicas de cerámicas con lustre, color del lustre y brillo metálico.



**Figura 1.** Espectros RBS de la capa de lustre de las cerámicas islámicas estudiadas. Todas las muestras presentan un lustre de plata.



**Figura 2.** Espectros RBS de las capas de lustre de las réplicas de cerámicas estudiadas. Todas las muestras presentan un lustre de plata.

## Zafiros tratados

### Composiciones determinadas con la técnica LA-ICP-MS

Las medidas por LA-ICP-MS fueron realizadas por M. Jean-Jacques Peucat en el Laboratoire de Géochimie isotopique et de Géochronologie del CNRS – UMR 6118 en la Université de Rennes 1.

Condiciones experimentales:

- Programa ICP-MS L240401.m
- Programa LASER L2404cor.dth, spot de 50  $\mu\text{m}$ , energía de 20 – 20 Hz, velocidad 5  $\mu\text{m/s}$ .
- Calibración con estándares NIST 610-12-14-16
- Estandarización con  $^{27}\text{Al}$  y normalización con los contenidos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en corindón (99%).




		<b>zafiro 1</b>		<b>zafiro 2</b>		<b>zafiro 3</b>		<b>zafiro 4</b>		<b>zafiro 5</b>		
isotopo	elemento	punto 1	punto 2	punto 1	punto 2	punto 1	punto 2	punto 1	punto 2	punto 1	punto 2	LDD*
9	Be	11.5	10.8	8.3	8.2	13.5	12.9	14.2	14.7	11.9	11.1	0.08
24	Mg	11	11	11	10	21	22	23	23	5	6	0.78
25	Mg	12	11	12	11	24	23	24	24	6	7	1.30
27	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	990000	990000	990000	990000	990000	990000	990000	990000	990000	990000	124
45	Sc	-	-	-	-	-	-	-	-	0.01	0.40	0.33
47	Ti	21.0	22.2	22.7	17.8	38.5	40.2	42.9	43.5	23.3	19.6	0.57
51	V	22.5	22.3	6.7	6.7	24.1	24.0	88.5	92.9	2.5	4.2	0.68
52	Cr	196	189	143	149	686	681	1283	1617	2	4	88
53	Cr	194	185	142	142	678	678	1264	1588	1	4	11
55	Mn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	3.2
57	Fe	6316	6291	7361	7638	7593	7237	6920	7232	5381	5594	285
59	Co	0.03	0.01	0.02	0.02	0.03	0.04	0.07	0.06	0.03	0.27	0.21
60	Ni	0.07	0.09	0.08	0.02	0.37	0.27	0.29	0.32	-	-	0.24
63	Cu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.7
66	Zn	-	-	-	1.13	-	-	-	-	1.39	1.81	0.76
71	Ga	59	61	57	60	51	50	54	54	203	213	0.25
88	Sr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.8	0.11
93	Nb	-	-	-	-	-	-	-	4.5	0.1	-	0.07
120	Sn	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.8	0.2	0.2	0.49
181	Ta	-	-	-	-	-	-	-	11.5	-	-	0.03

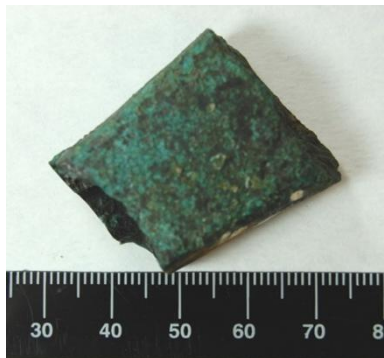



**Tabla 7.** Resultados de los análisis por LA-ICP-MS para los zafiros tratados con berilio. Valores expresados en ppm. \*LDD: límite de detección. El error asociado a las medidas puede llegar hasta el 30%.



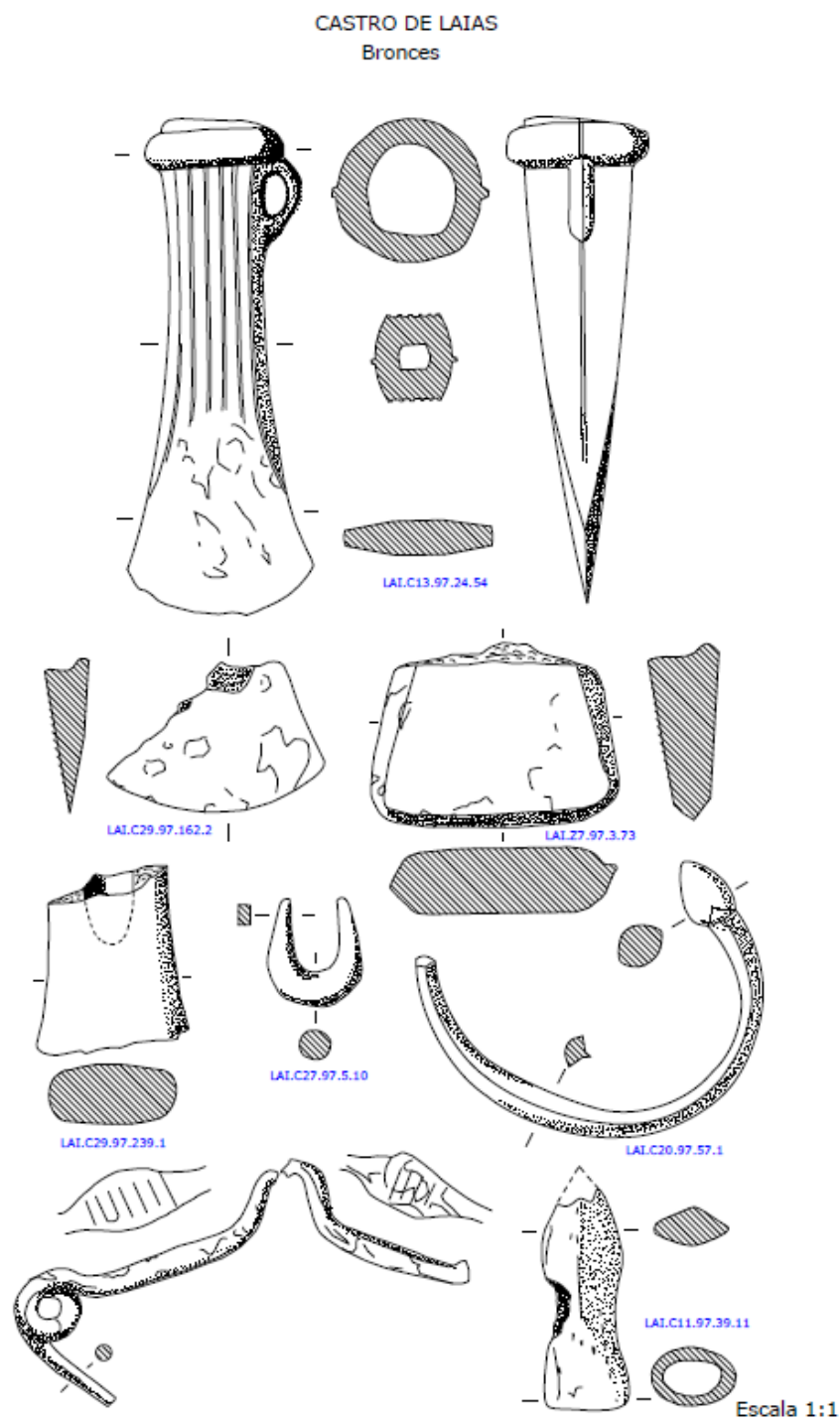
## Anexo III

### 1. 1 Muestras

<i><b>muestra</b></i>	<i><b>código Laias</b></i>	<i><b>descripción</b></i>	<i><b>fotografía</b></i>
CA	LAI.C27.97.5.10	colgante amorcillado	
PL	LAI.C11.97.39.11	punta de lanza	
Fi	LAI.C32.97.11.32	fibula grande y pequeña	

<i>muestra</i>	<i>código Laias</i>	<i>descripción</i>	<i>fotografía</i>
FH1	LAI.C29.97.239.1	fragmento de hacha de cubo	
FH2	LAI.Z7.97.3.73	fragmento de hacha de cubo	
FH3	LAI.C29.97.162.2	fragmento de hacha de cubo	
H	LAI.C13.97.24.54	hacha de cubo	

**Tabla 1.** Listado de las muestras analizadas con el correspondiente código dado en el momento de la excavación y una fotografía de las mismas.



**Figura 1.** Dibujo esquemático de las piezas analizadas.

## 1.2 Condiciones experimentales por ND-TOF

<i>muestra</i>	<i>zona</i>	<i>tamaño haz (cm<sup>2</sup>)</i>	<i>dosis (μA.h)</i>	<i>soporte*</i>
Fi grande	toda	16	1800	-
Fi pequeña	toda	16	1100	vanadio
CA	toda	16	2000	vanadio
PL	toda	16	1507.76	vanadio
H-z1	Fig. 2	4	707	aluminio
H-z2	Fig. 2	4	705.02	
H-z3	Fig. 2	4	768.27	
H-z4	Fig. 2	4	504.37	
H-z5	Fig. 2	4	609.8	
FH1	toda	16		vanadio
FH2	borde superior	4	772.93	-
FH2	borde inferior	4	2103.93	-
FH3	toda	16	1442.18	vanadio

**Tabla 2.** Condiciones de irradiación con ND-TOF de las muestras. \*material utilizado para suspender las muestras en la cámara.

## 1. 2 Resultados obtenidos por la técnica PIXE

<i>muestra</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>	<i>As</i>	<i>Ag</i>	<i>Sn</i>	<i>Sb</i>	<i>Pb</i>
H-p1	-	-	0.089 ± 0.016	59.2 ± 0.3	0.559 ± 0.010	0.12 ± 0.03	24.9 ± 0.4	0.17 ± 0.07	14.96 ± 0.22
H-p2	0.011 ± 0.007	-	0.087 ± 0.013	68.5 ± 0.3	0.25 ± 0.11	0.13 ± 0.03	18.3 ± 0.3	0.19 ± 0.06	12.47 ± 0.19
H-p3	-	-	0.078 ± 0.014	65.4 ± 0.3	0.46 ± 0.11	0.15 ± 0.03	20.4 ± 0.4	0.15 ± 0.05	13.41 ± 0.23
H-p4	-	-	0.105 ± 0.015	67.7 ± 0.3	-	0.13 ± 0.03	22.0 ± 0.4	0.21 ± 0.06	9.86 ± 0.18
H-p5	-	-	0.074 ± 0.015	61.5 ± 0.3	0.522 ± 0.010	0.11 ± 0.03	27.2 ± 0.5	0.19 ± 0.07	10.43 ± 0.20
H-p6	-	-	0.109 ± 0.015	66.3 ± 0.3	0.34 ± 0.11	0.17 ± 0.03	18.8 ± 0.4	0.21 ± 0.06	13.96 ± 0.23
FH1-p1	-	-	0.159 ± 0.020	68.7 ± 0.3	0.33 ± 0.11	0.14 ± 0.05	23.8 ± 0.6	0.20 ± 0.09	6.62 ± 0.21
FH1-p2	-	-	0.138 ± 0.019	69.1 ± 0.3	-	0.09 ± 0.04	21.3 ± 0.6	-	8.97 ± 0.25
FH1-p3	-	-	0.118 ± 0.022	66.0 ± 0.3	0.33 ± 0.11	0.21 ± 0.06	25.8 ± 0.7	-	7.35 ± 0.24
FH1-p4	-	-	0.134 ± 0.017	73.5 ± 0.3	-	0.11 ± 0.03	19.6 ± 0.4	0.14 ± 0.07	6.27 ± 0.17
FH2-p1	-	-	0.153 ± 0.014	48.22 ± 0.22	0.49 ± 0.14	0.037 ± 0.018	17.8 ± 0.3	-	33.2 ± 0.3
FH2-p2	-	0.047 ± 0.012	0.155 ± 0.014	45.64 ± 0.22	-	-	18.5 ± 0.3	-	35.5 ± 0.4
FH2-p3	-	-	0.191 ± 0.015	56.4 ± 0.3	0.52 ± 0.13	-	21.6 ± 0.4	-	21.1 ± 0.3
FH2-p4	-	-	0.169 ± 0.014	46.4 ± 0.3	0.76 ± 0.17	-	18.7 ± 0.4	-	33.9 ± 0.3
FH3-p1	-	-	0.099 ± 0.018	75.0 ± 0.5	1.0 ± 0.3	0.11 ± 0.05	10.3 ± 0.4	-	13.3 ± 0.3
FH3-p2	-	-	0.131 ± 0.017	83.8 ± 0.5	-	0.08 ± 0.04	9.9 ± 0.4	-	5.76 ± 0.21
FH3-p3	-	-	0.114 ± 0.017	84.5 ± 0.5	-	0.17 ± 0.05	9.5 ± 0.4	-	5.78 ± 0.21
<i>LOD</i>	<i>0.018</i>	<i>0.03</i>	<i>0.024</i>	<i>0.08</i>	<i>0.4</i>	<i>0.06</i>	<i>0.24</i>	<i>0.16</i>	<i>0.11</i>

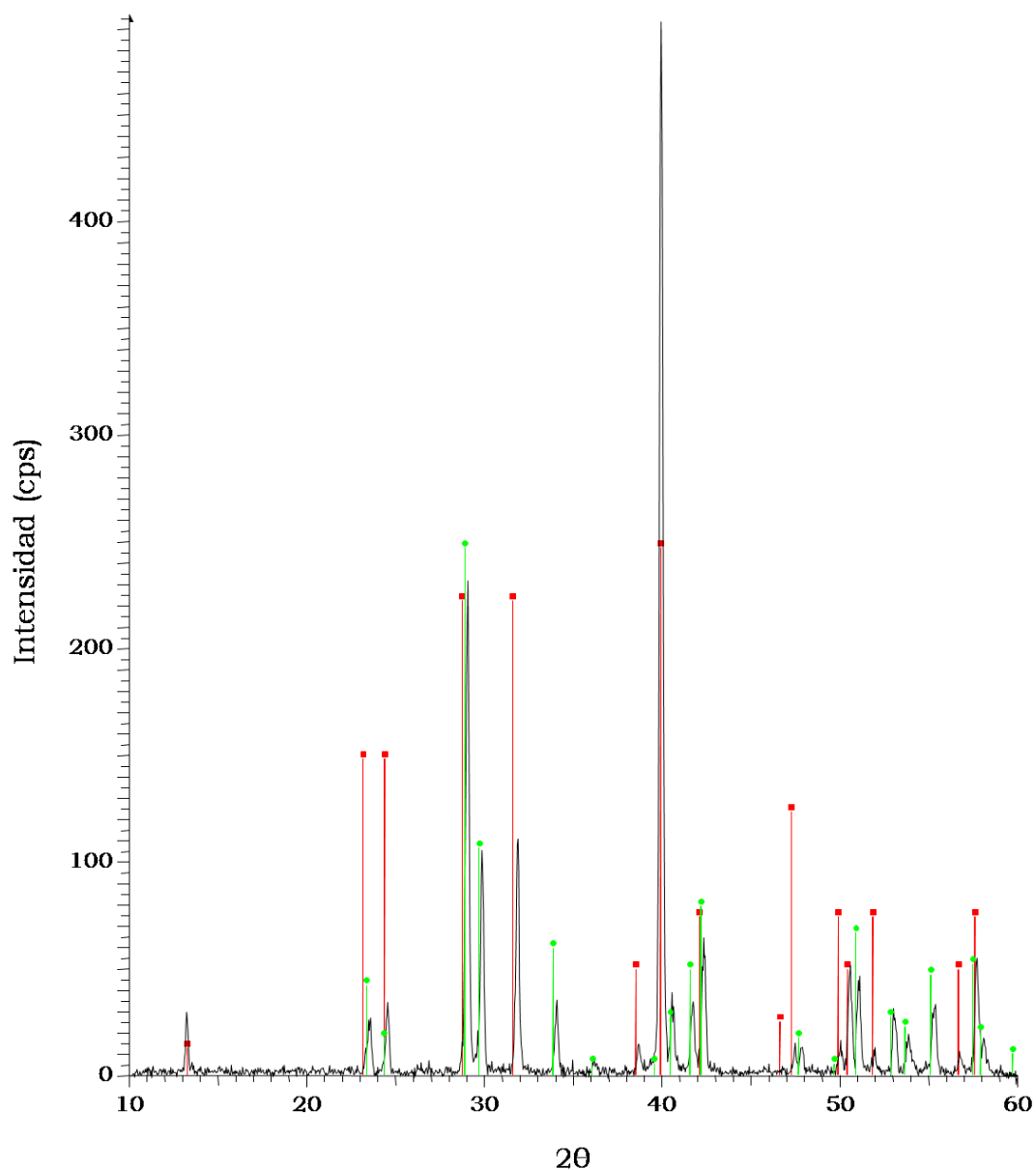
**Tabla 3.** Composiciones elementales de los elementos obtenidas con la técnica PIXE. Los valores se expresan en % peso. LOD: límite de detección, p=punto.



## Anexo IV

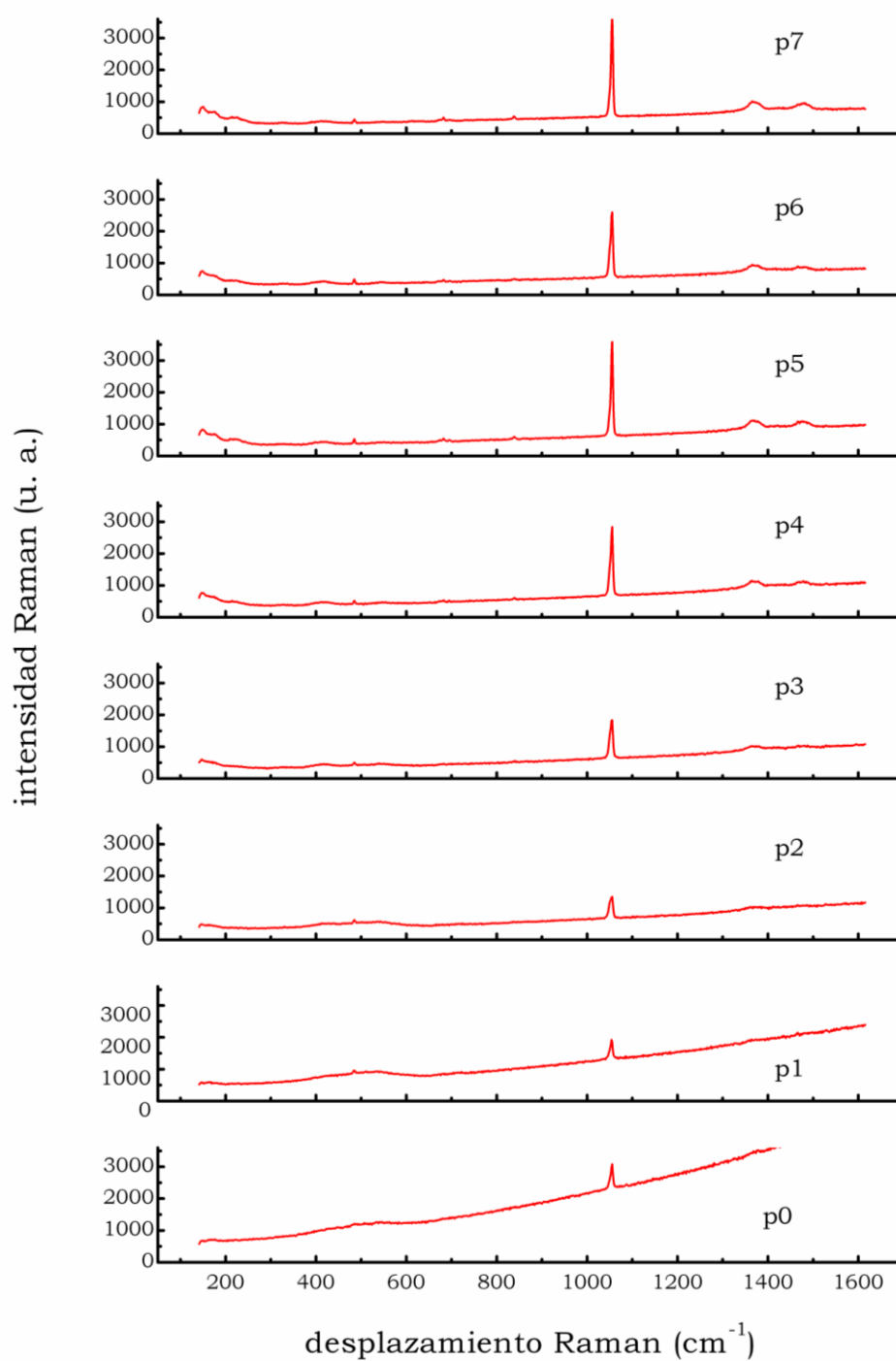
### *Cerusita*

#### Caracterización del material de partida



**Figura 1.** Difractograma de la cerusita de partida. Se observa una mezcla de cerusita con hidrocerusita. La línea continua negra muestra los datos experimentales, las barras verdes corresponden a los picos de la cerusita y las rojas, a la hidrocerusita. cps: cuentas por segundo.

### Caracterización por microscopía Raman del pigmento irradiado

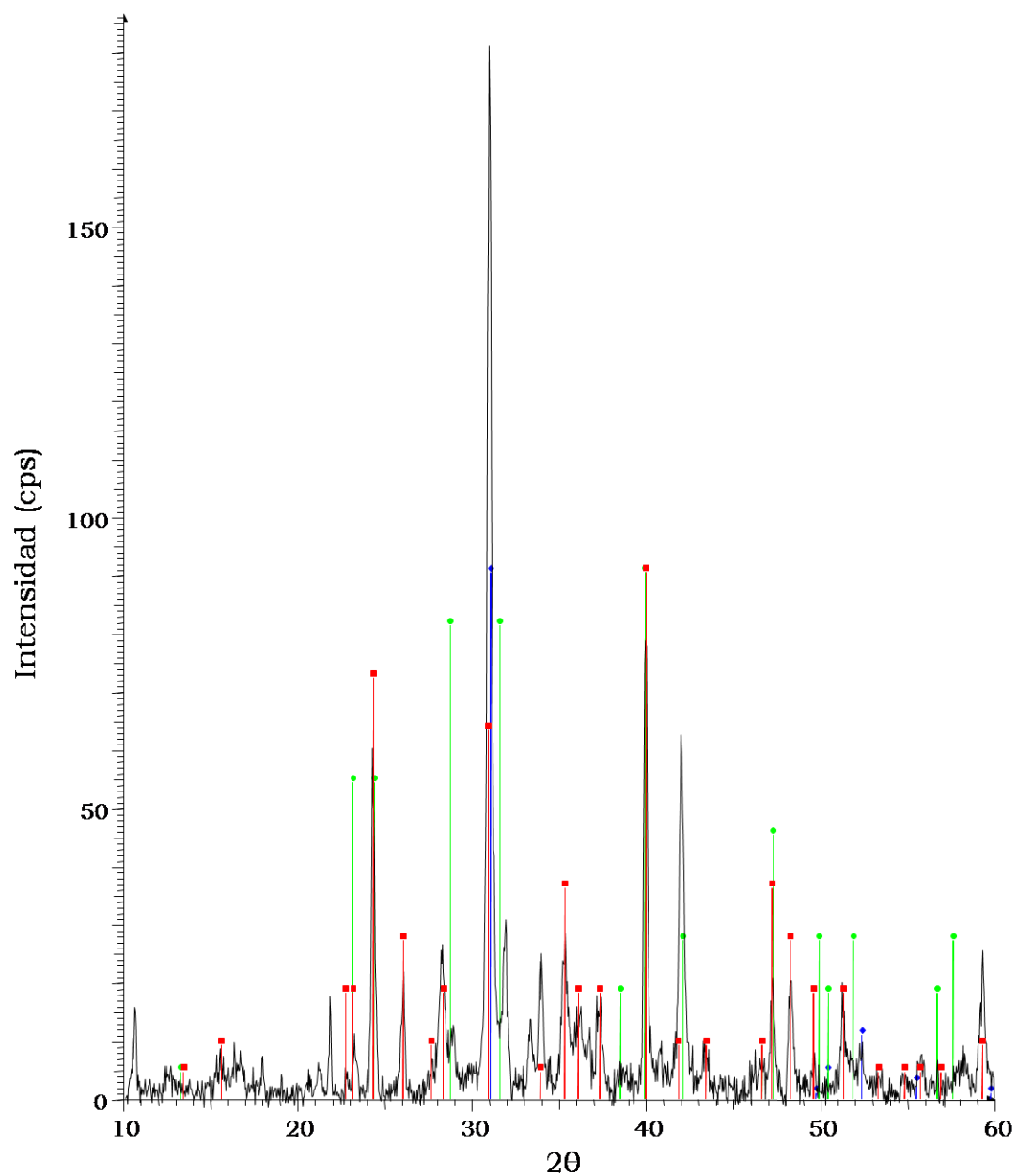


**Figura 2.** Espectros Raman de la cerusita, tomados desde el centro de la marca (p0) hasta la zona no irradiada (p6).



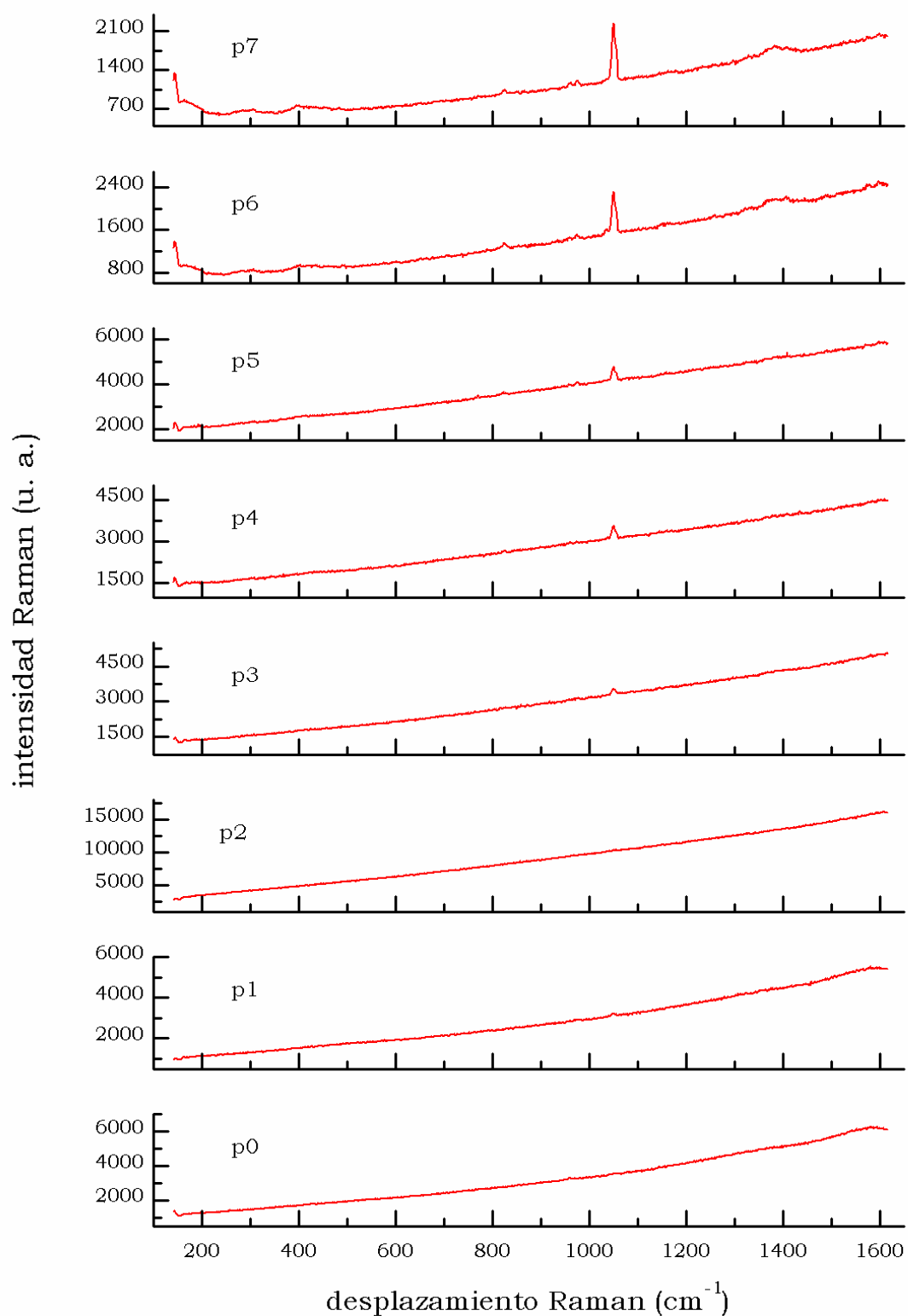
## *Hidrocerusita*

### Caracterización del material de partida



**Figura 3.** Difractograma de la hidrocerusita de partida. Se observa una mezcla de hidrocerusita con plumbonacrita ( $6\text{Pb}(\text{CO}_3) \cdot \text{PbO} \cdot 3\text{Pb}(\text{OH})_2$ ). La línea continua negra muestra los datos experimentales, las barras verdes corresponden a los picos de la hidrocerusita y las rojas, a la plumbonacrita. cps: cuentas por segundo.

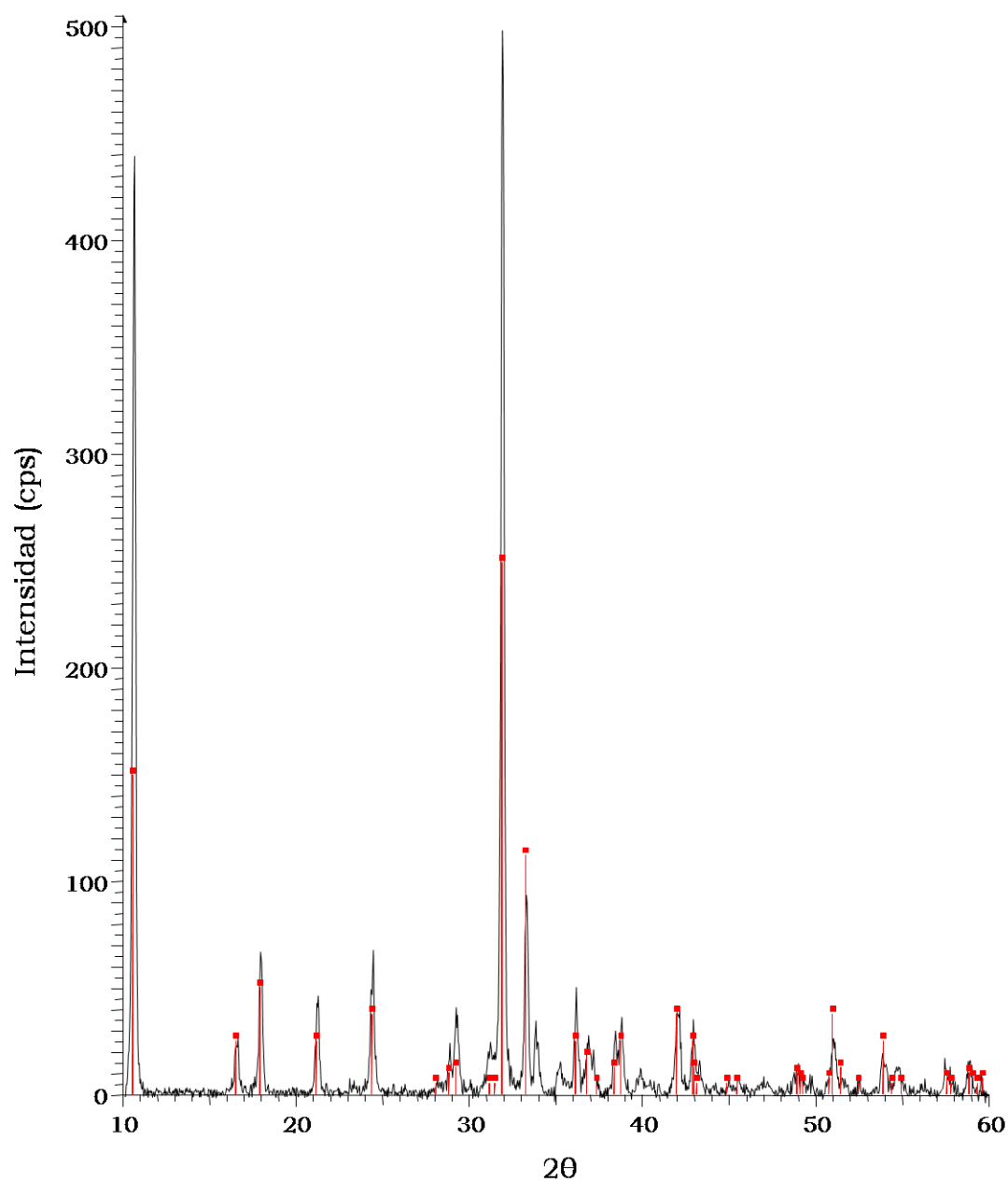
### Caracterización por microscopía Raman del pigmento irradiado



**Figura 4.** Espectros Raman de la hidrocerusita, tomados desde el centro de la marca (p0) hasta la zona no irradiada (p7).

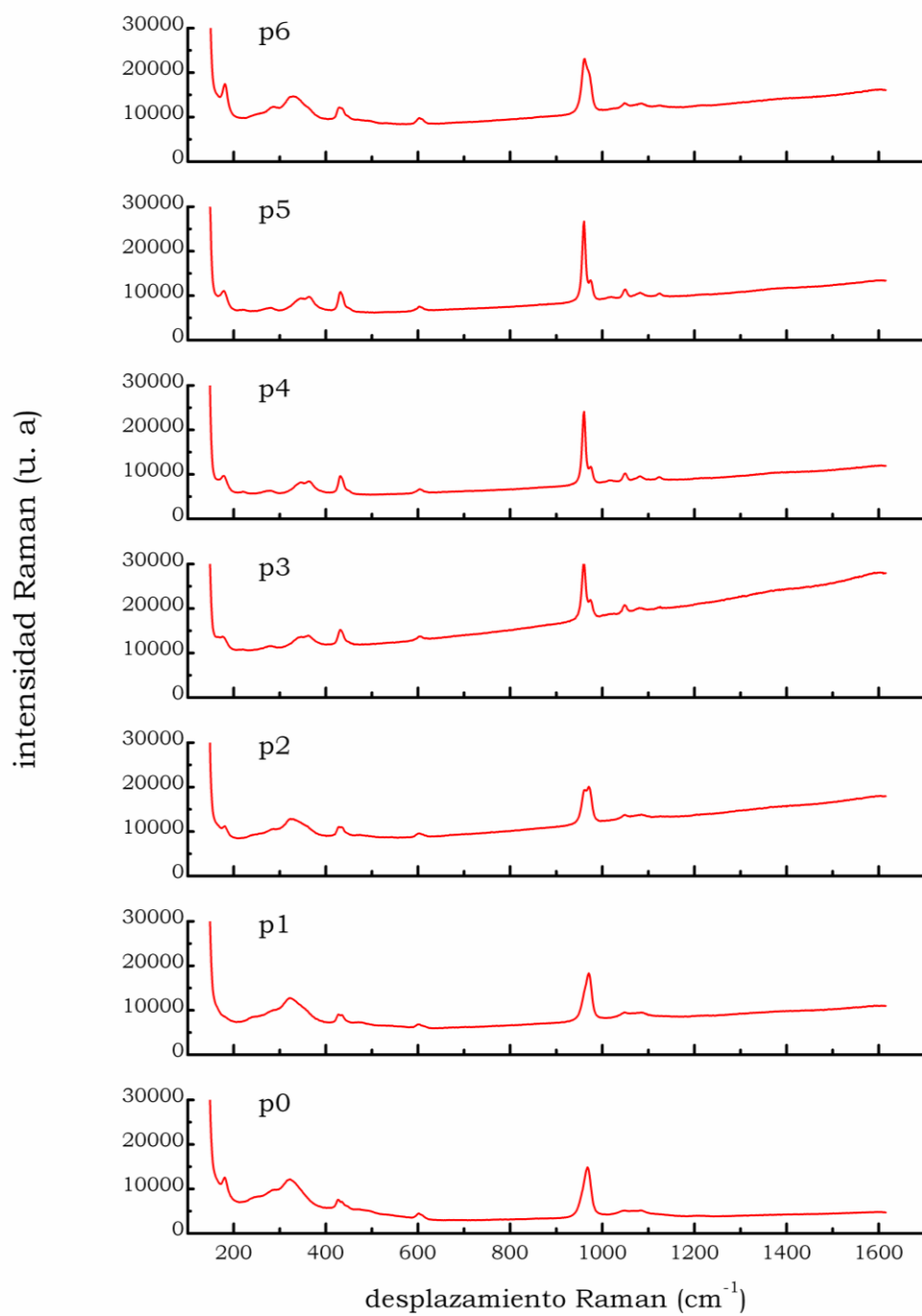
## *Sulfato de plomo*

### **Caracterización del material de partida**



**Figura 5.** Difractograma del sulfato de plomo de partida. La línea continua negra muestra los datos experimentales y las barras rojas corresponden a los picos de la anglesita. cps: cuentas por segundo.

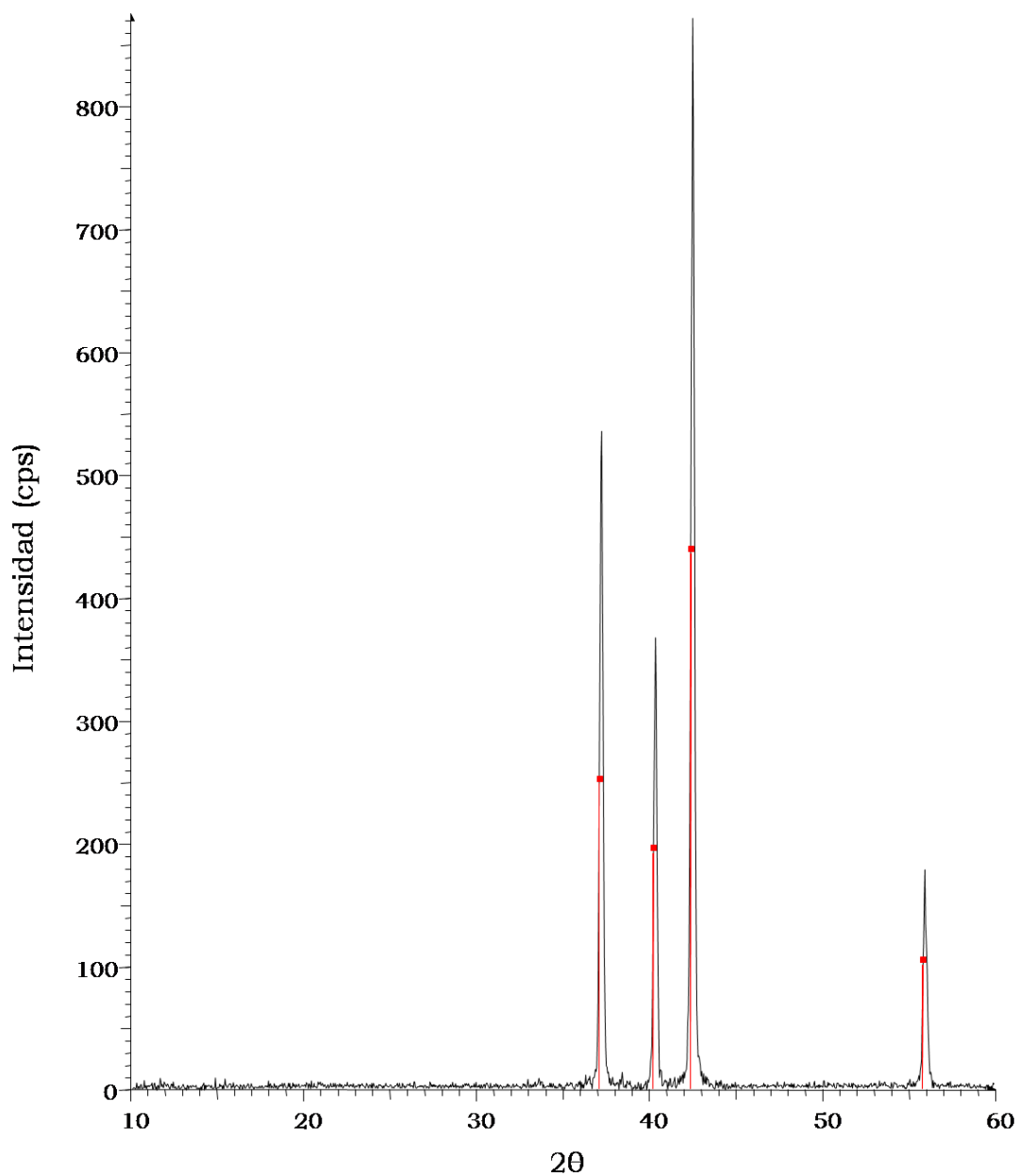
### Caracterización por microscopía Raman del pigmento irradiado



**Figura 6.** Espectros Raman del sulfato de plomo, tomados desde el centro de la marca (p0) hasta la zona no irradiada (p7).

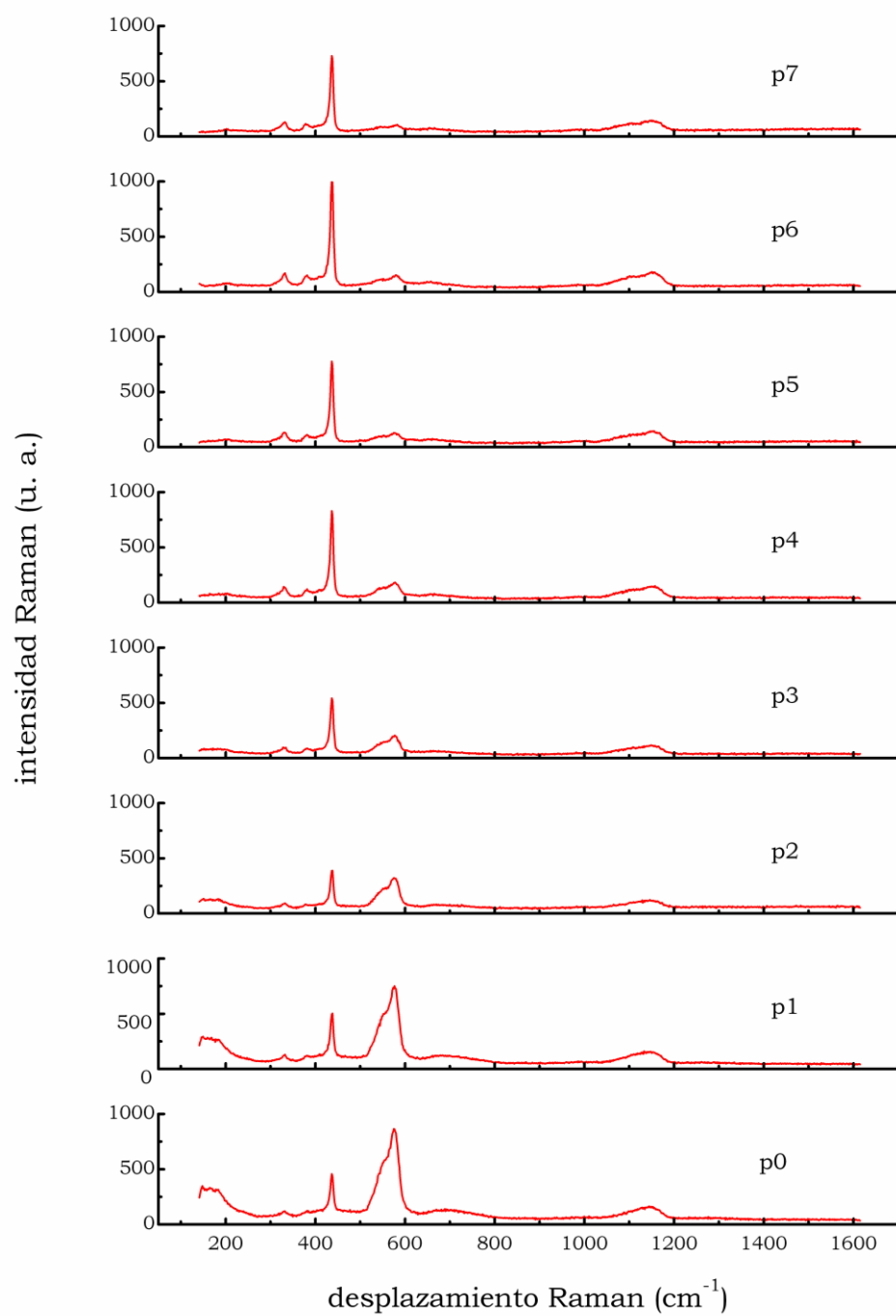
*Blanco de cinc*

**Caracterización del material de partida**



**Figura 7.** Difractograma del blanco de cinc de partida. La línea continua negra muestra los datos experimentales y las barras rojas corresponden a los picos del óxido de cinc. cps: cuentas por segundo.

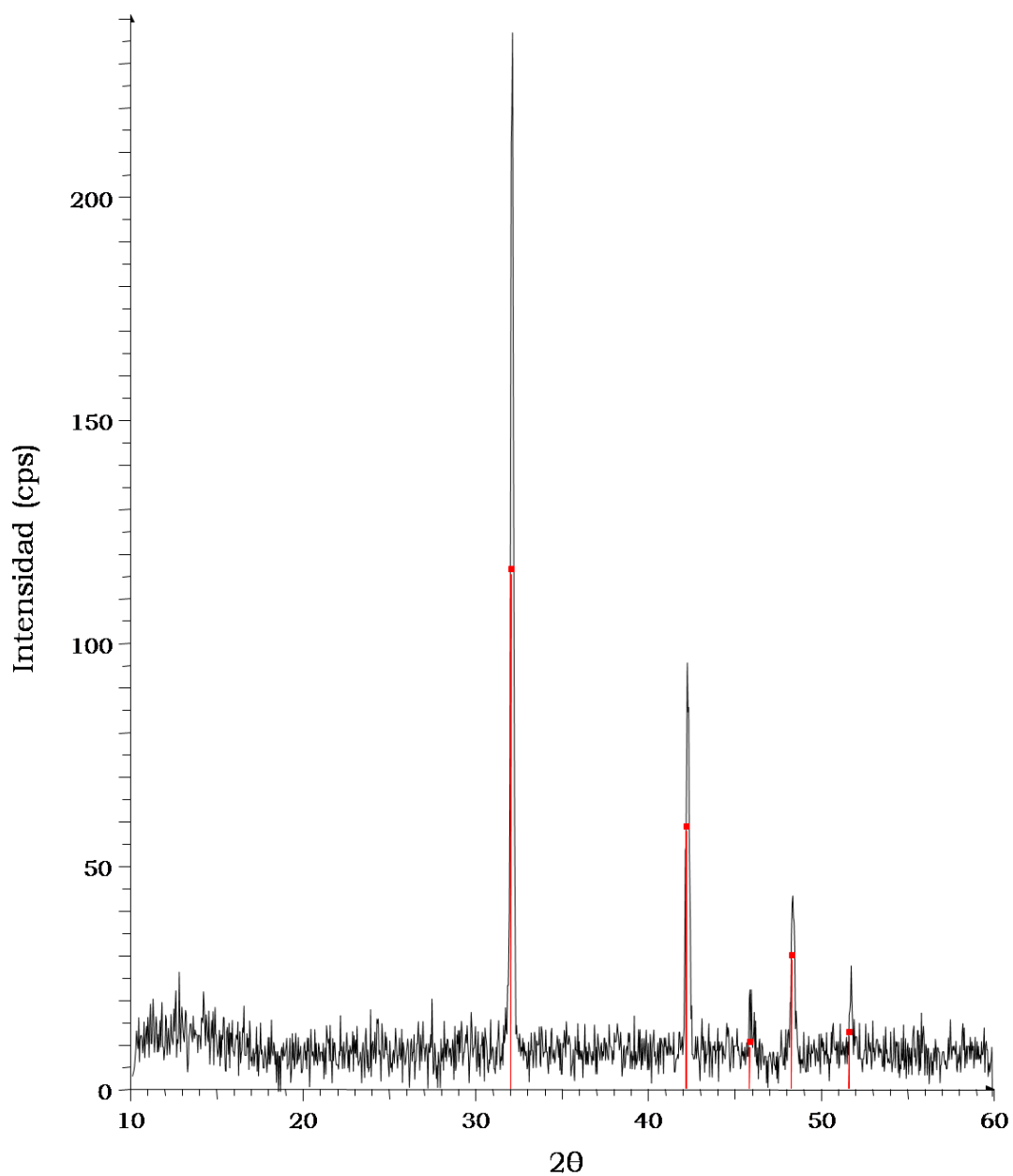
### Caracterización por microscopía Raman del pigmento irradiado



**Figura 8.** Espectros Raman del blanco de cinc, tomados desde el centro de la marca (p0) hasta la zona no irradiada (p7).

*Blanco de titanio*

**Caracterización del material de partida**



**Figura 9.** Difractograma del blanco de titanio de partida. La línea continua negra muestra los datos experimentales y las barras rojas corresponden a los picos del óxido de titanio. cps: cuentas por segundo.

---



---

## Lista de publicaciones

- Perea, A. Climent-Font, M. Fernández-Jiménez, O. Enguita, P. C. Gutiérrez, S. Calusi, A. Migliori, I. Montero. *The visigothic treasure of Torredonjimeno (Jaén, Spain): A study with IBA techniques*. Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 249 (2006) 638-641.
- O. Enguita, A. Climent-Font, P. C. Gutiérrez, M. D. Ynsa. *Estudios arqueométricos mediante técnicas de análisis con haces de iones en el microhaz externo de CMAM*. Capítulo 7 del libro "Innovación tecnológica en conservación y restauración del Patrimonio" páginas 110-127. Editor científico Joaquín Barrio. Ed Departamento de Prehistoria y Arqueología de la Universidad Autónoma de Madrid. Madrid 2006. ISBN: 84-611-0704-7.
- Perea, A. Migliori, M. García-Heras, A. Climent-Font, C. Gutierrez, O. Enguita, I. Montero. *Vidrios visigodos según los análisis realizados en los tesoros de Guarrazar (Toledo) y Torredonjimeno (Jaén)*. En: Vidrio de la Alta Edad Media y Andalucía. Jornadas Nacionales, San Ildefonso (2-4 Noviembre 2006): 325-335.

- L. Beck, P. C. Gutiérrez, J. Salomon, Ph. Walter, M. Menu. *Caractérisation de couches picturales par l'accélérateur AGLAE du Centre de recherché et de restauration des musées de France*. Actes du colloque De la peinture de chevalet à l'instrument de musique: Vernis, liants et couleurs. Marzo-2007.
- L. Beck, P. C. Gutiérrez, J. Salomon, Ph. Walter, M. Menu. *Characterization of white pigments and paint layers by simultaneous PIXE and Backscattering Spectrometry*. Proceedings 11th International Conference on Particle-induced X-Ray Emission and its Analytical Applications. Mayo-2007.
- P. C. Gutiérrez, L. Beck. *Study of damage induced by ion beam in white pigments*. Proceedings 11th International Conference on Particle-induced X-Ray Emission and its Analytical Applications. Mayo-2007.
- P. C. Gutiérrez, A. Perea, M. D. Ynsa, A. Climent-Font. *Estudio PIXE y PIGE de gemas en el tesoro torredonjimeno*. Proceedings VII Congreso ibérico de arqueometría. Octubre-2007.
- Joaquín Barrio, Jorge Chamón, Marco Ferretti, Margarita Arroyo, Ana Isabel Pardo, Aurelio Climent, Maria Dolores Ynsa, Patricia Carolina Gutiérrez. *Study of the conservation problems of the archaeological gilded metals from the Islamic site of Qalat Rabah*. Proceedings Metal07. 2007.
- Aurelio Climent-Font, Manuel García-Heras, Carolina Gutierrez, Ignacio Montero, Alicia Perea, M. Dolores Ynsa. *Estudio de las gemas en el tesoro Torredonjimeno*. Capítulo del libro " El tesoro visigodo de Torredonjimeno (Jaén)". Ed Alicia Perea. 2008.

- 
- Aurelio Climent-Font, Manuel García-Heras, Carolina Gutierrez, Ignacio Montero, Alicia Perea, M. Dolores Ynsa. *Análisis elemental con acelerador de partículas en aplicaciones arqueométricas: El tesoro Torredonjimeno*. Capítulo del libro "El tesoro visigodo de Torredonjimeno (Jaén)". Ed Alicia Perea. 2008.
  - M. D. Ynsa, J. Chamón, P. C. Gutiérrez, I. Gomez-Morilla, O. Enguita, A. I. Pardo, M. Arroyo, J. Barrio, M. Ferretti, A. Climent-Font. *Study of ancient Islamic gilded pieces combining PIXE-RBS on external microprobe with SEM images*. Appl. Phys. A 92, 235–241 (2008).
  - A. Perea, I. Montero, P. C. Gutiérrez, A. Climent-Font. *Origen y trayectoria de una técnica esquivia: el dorado sobre metal*. Trabajos de Prehistoria 65 (2), 117 – 130 (2008). ISSN 0082-5638.
  - J. Barrio, J. Chamón, E. Catalán, P. C. Gutiérrez, M. Arroyo, A. I. Pardo, M. Martínez. *Restauración de una hebilla dorada procedente de la ciudad de Qalat Rabah (Ciudad Real)*. Actas de Metalespaña 08, Congreso de Restauración y Conservación de Patrimonio Metálico. 2008.
  - T. Calligaro, P. C. Gutiérrez, A. Climent-Font, M-D. Ynsa. *Detection of Beryllium Treatment of Natural Sapphires by NRA*. Enviado a NIMB. 2009.
  - L. Beck, L. de Viguerie, Ph. Walter, L. Pichon, P. C. Gutiérrez, J. Salomon, M. Menu. *New Approaches for Investigating Paintings by Ion Beam Techniques*. Enviado a NIMB. 2009.

---